

Departamento de Física Teórica de la Materia Condensada
Universidad Autónoma de Madrid

**Transporte electrónico en contactos y cadenas
atómicos: Efectos de la estructura y de la
interacción electrón – fonón**

Memoria presentada para optar al grado de Doctora en Ciencias Físicas por

Laura de la Vega Velázquez

Dirigida por Álvaro Martín Roderó y Alfredo Levy Yeyati

Octubre de 2006

Índice

| | |
|---|-----------|
| 1. Introducción..... | 5 |
| 1.1. Transporte electrónico en la escala nanométrica..... | 7 |
| 1.2. Propiedades de los contactos atómicos..... | 9 |
| 1.2.1. Fabricación experimental..... | 9 |
| 1.2.1.1. Microscopio de efecto túnel..... | 9 |
| 1.2.1.2. Uniones de rotura controladas mecánicamente..... | 10 |
| 1.2.2. Evolución de la conductancia en contactos atómicos..... | 11 |
| 1.2.3. Cuantización de la conductancia..... | 13 |
| 1.2.4. Relación entre canales y orbitales de valencia..... | 14 |
| 1.2.5. Efectos inelásticos en el transporte..... | 15 |
| 1.3. Descripción teórica de contactos atómicos..... | 15 |
| 1.3.1. Propiedades mecánicas..... | 16 |
| 1.3.2. Propiedades electrónicas..... | 17 |
| 1.4. Descripción del trabajo realizado..... | 17 |
| 2. Método teórico..... | 21 |
| 2.1. Modelización de contactos atómicos..... | 21 |
| 2.2. Modelo tight – binding: Método de Slater y Koster..... | 22 |
| 2.2.1. Parametrización de Papaconstantopoulos y modelo de Harrison..... | 23 |
| 2.2.2. Parametrización NRL – TB..... | 24 |
| 2.3. Cálculo de propiedades electrónicas de equilibrio..... | 26 |
| 2.3.1. Funciones de Green..... | 26 |
| 2.3.2. Neutralidad de carga..... | 28 |
| 2.4. Cálculo de propiedades de transporte..... | 29 |
| 2.4.1. Corriente a través de un sistema sin interacción..... | 30 |
| 2.4.2. Corriente en un sistema con interacción..... | 33 |
| 3. Distribución de canales en contactos atómicos de oro, plomo y aluminio..... | 37 |
| 3.1. Introducción..... | 37 |
| 3.1.1. Contactos monoatómicos de oro, plomo y aluminio..... | 38 |
| 3.1.2. Límite difusivo..... | 40 |
| 3.1.3. Motivación..... | 41 |

| | |
|--|-----------|
| 3.2. Método teórico..... | 42 |
| 3.2.1. Introducción..... | 42 |
| 3.2.2. Modelo parametrizado..... | 42 |
| 3.2.3. Desorden..... | 43 |
| 3.2.4. Distribución de canales..... | 43 |
| 3.3. Resultados experimentales..... | 45 |
| 3.4. Contactos ordenados..... | 48 |
| 3.4.1. DOS y transmisión..... | 48 |
| 3.4.2. Evolución con el tamaño..... | 49 |
| 3.4.3. Efecto de la geometría..... | 51 |
| 3.5. Tratamiento estadístico..... | 52 |
| 3.5.1. Distribución de canales..... | 53 |
| 3.5.2. Función de distribución..... | 55 |
| 3.5.3. Comparación con los resultados experimentales..... | 59 |
| 3.5.3.1. Canales..... | 59 |
| 3.5.3.2. Función de distribución..... | 60 |
| 3.5.4. Shot noise..... | 62 |
| 3.5.5. Efecto del desorden en los electrodos..... | 63 |
| 3.6. Conclusiones..... | 65 |
| 4. Oscilaciones de conductancia en cadenas atómicas de oro, platino e iridio..... | 69 |
| 4.1. Introducción..... | 69 |
| 4.1.1. Formación de cadenas atómicas de oro..... | 69 |
| 4.1.2. Cálculos estructurales y nuevos experimentos..... | 70 |
| 4.1.3. Metales con tendencia a formar cadenas..... | 71 |
| 4.2. Oscilaciones de conductancia: Experimento de Smit et al. | 74 |
| 4.3. Modelos mínimos para metales monovalentes..... | 75 |
| 4.4. Cálculos ab initio en cadenas infinitas..... | 78 |
| 4.4.1. Energía total..... | 79 |
| 4.4.2. Bandas de la cadena infinita..... | 80 |
| 4.4.3. Ajuste de bandas TB a bandas ab initio..... | 83 |
| 4.4.4. Cargas de la cadena infinita..... | 84 |
| 4.5. Modelo tight – binding..... | 85 |
| 4.5.1. Modelo parametrizado..... | 85 |
| 4.5.2. DOS y neutralidad de carga..... | 86 |
| 4.6. Resultados..... | 87 |
| 4.6.1. DOS y transmisión..... | 87 |
| 4.6.2. Efecto del tamaño de la cadena..... | 89 |

| | | |
|-------------|--|------------|
| 4.6.3. | Conductancia en función del número de átomos..... | 90 |
| 4.6.4. | Conductancia en cadenas atómicas largas..... | 92 |
| 4.7. | <i>Robustez de los resultados.....</i> | 95 |
| 4.7.1. | Desorden atómico..... | 95 |
| 4.7.2. | Acoplamiento con los electrodos..... | 97 |
| 4.7.3. | Zigzag..... | 98 |
| 4.8. | <i>Conclusiones.....</i> | 98 |
| 5. | Efecto de la interacción electrón – fonón en el transporte en cadenas atómicas..... | 103 |
| 5.1. | <i>Introducción.....</i> | 103 |
| 5.2. | <i>Modelo teórico.....</i> | 106 |
| 5.2.1. | Modelo parametrizado..... | 106 |
| 5.2.2. | Simulación de los electrodos..... | 108 |
| 5.2.3. | Interacción electrón – fonón..... | 111 |
| 5.2.4. | Autoenergía de interacción..... | 111 |
| 5.2.5. | Cálculo de la corriente..... | 114 |
| 5.2.6. | Cálculo numérico..... | 115 |
| 5.3. | <i>Resultados para transmisión perfecta.....</i> | 116 |
| 5.4. | <i>Modelo mínimo.....</i> | 122 |
| 5.5. | <i>Validez del modelo mínimo.....</i> | 126 |
| 5.5.1. | Desviación del llenado mitad..... | 126 |
| 5.5.2. | Dos canales..... | 127 |
| 5.5.3. | Modos transversales en cadenas con zigzag..... | 128 |
| 5.6. | <i>Acoplamiento local.....</i> | 129 |
| 5.7. | <i>Conclusiones.....</i> | 133 |
| 6. | Simulación de la evolución de cadenas atómicas de oro en procesos de compresión y elongación..... | 137 |
| 6.1. | <i>Introducción.....</i> | 137 |
| 6.1.1. | Propiedades mecánicas en la escala nanométrica..... | 137 |
| 6.1.2. | Dinámica de cadenas atómicas..... | 139 |
| 6.1.3. | Motivación..... | 141 |
| 6.2. | <i>Cálculo teórico.....</i> | 141 |
| 6.2.1. | Modelo tight – binding..... | 141 |
| 6.2.2. | Sistema..... | 143 |
| 6.2.3. | Dinámica molecular..... | 144 |
| 6.2.4. | Simulación de procesos de compresión y elongación..... | 147 |
| 6.2.5. | Matriz dinámica..... | 147 |

| | |
|--|------------|
| 6.2.6. Densidad de estados y conductancia..... | 148 |
| 6.3. Configuración de equilibrio de cadenas acopladas a electrodos..... | 150 |
| 6.3.1. Dirección (111)..... | 150 |
| 6.3.2. Dirección (001)..... | 154 |
| 6.4. Formación de cadenas a partir de nanocontactos..... | 156 |
| 6.5. Elongación de cadenas monoatómicas..... | 157 |
| 6.6. Simulaciones de compresión de cadenas atómicas..... | 159 |
| 6.6.1. Dirección (111)..... | 159 |
| 6.6.2. Dirección (001)..... | 164 |
| 6.6.3. Supresión de la transmisión por deformación estructural..... | 167 |
| 6.6.4. Comentario sobre los modos de vibración..... | 169 |
| 6.6.5. Efecto de la compresibilidad finita de los electrodos..... | 172 |
| 6.7. Conclusiones..... | 174 |
| 7. Conclusiones..... | 179 |
| Apéndice A: Formalismo de funciones de Green..... | 183 |
| A.1.Introducción a las funciones de Green..... | 183 |
| A.2.Ecuación de Dyson..... | 184 |
| A.3.Funciones de Green definidas en tiempos..... | 184 |
| A.4.Teoría de perturbaciones en equilibrio a $T = 0$ | 185 |
| A.5.Teoría de perturbaciones de no equilibrio..... | 187 |
| A.6.Funciones de Green – Keldysh..... | 188 |
| Apéndice B: Funciones de Green de fonones..... | 191 |
| B.1.Funciones de Green de equilibrio..... | 191 |
| B.2.Funciones de Green de no equilibrio..... | 191 |
| B.3. Analogía electrónica..... | 192 |

1 Introducción

Las propiedades mecánicas y de transporte de un dispositivo metálico varían drásticamente al reducir sus dimensiones hasta la escala atómica. Una primera frontera que marca el cambio de comportamiento es la que delimita los denominados regímenes macroscópico y mesoscópico. A pesar de que ambos tienen en común que involucran sistemas con muchos átomos, existen diferencias notables entre ellos. En el primero, la longitud típica del sistema, L , es suficientemente grande como para que los electrones experimenten varias colisiones, elásticas e inelásticas, en el proceso de conducción, lo que provoca la pérdida de coherencia de fase en sus funciones de onda. En este régimen, la resistencia es proporcional a la longitud del conductor. En el límite mesoscópico, por el contrario, el tamaño del sistema es menor que la longitud de coherencia, L_ϕ , definida como la distancia media que recorre un electrón conservando la coherencia de fase, por lo que la naturaleza ondulatoria del electrón se pone de manifiesto y se hace imprescindible un tratamiento cuántico del problema. En esta escala de tamaños existe una segunda longitud característica, que determina el tipo de transporte electrónico: el recorrido libre medio, ℓ , o longitud de *scattering* elástico, distancia media entre dos colisiones que tienen lugar con intercambio de momento sin destruir la coherencia de fase. Para $L > \ell$ el electrón sufre numerosas colisiones elásticas al atravesar el conductor y se dice que nos encontramos en el régimen difusivo. Por el contrario, para $L < \ell$ la probabilidad de *scattering* en el conductor es mínima, salvo en las fronteras del mismo. Este régimen de transporte es denominado balístico.

Un ejemplo ideal de conducción balística en la escala mesoscópica lo proporciona el gas de electrones bidimensional (*2DEG*), constituido por una capa conductora formada en la interfase de una heteroestructura de GaAs – AlGaAs. Aplicando un voltaje de puerta es posible crear una barrera con una abertura de dimensiones comparables a la longitud de onda de Fermi, λ_F , y cuya anchura también es controlada por el voltaje y a través de la cual se realiza la transmisión de forma balística. La conductancia a baja temperatura de tales dispositivos presenta una serie de escalones en función del voltaje de puerta^{1,2}, de altura un cuanto de conductancia, $G_0 = 2e^2/h$. Estos sistemas se denominan contactos puntuales cuánticos.

En sistemas metálicos no existe el equivalente al *2DEG*, es decir, un dispositivo de tamaño del orden de la longitud de coherencia, sin presencia de defectos y en el que la conducción se realice de forma balística. Para alcanzar el régimen de contacto cuántico en dispositivos metálicos, es necesario disminuir el tamaño del sistema hasta la escala atómica, también llamada nanométrica por el rango de longitudes que comprende, donde unos pocos átomos constituyen el dispositivo conductor y el tamaño típico es del orden de la longitud de onda de Fermi. En este régimen la geometría del contacto y la naturaleza química del elemento juegan un papel fundamental. La transición entre el régimen atómico y mesoscópico es un aspecto bastante inexplorado de las propiedades de transporte, tanto teórica como experimentalmente.

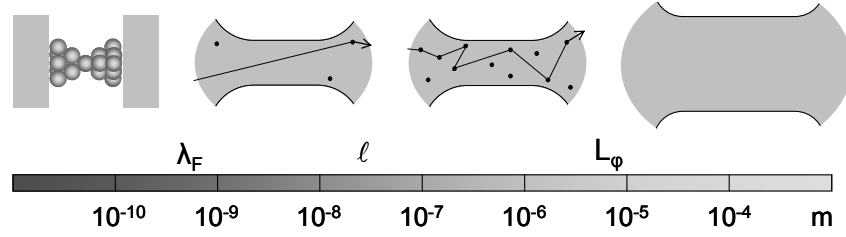


Figura 1. Esquema de los distintos regímenes que encontramos en función de la escala de longitud de la anchura del conductor; de izquierda a derecha: régimen atómico, mesoscópico balístico, difusivo y macroscópico.

En las últimas décadas, la fabricación y caracterización de dispositivos de tamaño atómico han suscitado un gran interés entre la comunidad científica, del que participan distintas disciplinas, entre ellas la física, la química y la biología. La posibilidad de producir contactos de dimensiones atómicas, inicialmente mediante el microscopio de efecto túnel³ y, posteriormente, también con otras técnicas, como las uniones de rotura controladas mecánicamente^{4,5} y la nanolitografía⁶, ha permitido la realización experimental de sistemas como el contacto monoatómico o la cadena de átomos, que pueden ser descritos teóricamente con modelos relativamente simples, abriendo las puertas a un campo de investigación en continua expansión. A pesar de su sencillez, estos dispositivos poseen propiedades que aun no han sido totalmente explicadas. Existen, además, otros sistemas más complejos que los citados, como los nanotubos⁷ y las heterouniones moleculares⁸, intensamente investigados en la actualidad debido a sus potenciales aplicaciones.

Distintos factores hacen atractivo el estudio de dispositivos en esta escala, desde su fabricación al análisis de sus propiedades. En primer lugar, la mejora en las técnicas experimentales, que ha capacitado la creación de contactos atómicos o la manipulación de átomos en superficies, permite la producción de auténticos circuitos a escala atómica. Además, estos sistemas, cuyo tamaño pone de manifiesto su naturaleza cuántica, poseen propiedades que merecen ser investigadas, no sólo por su implicación práctica en el diseño de dispositivos con características particulares, sino desde un punto de vista puramente básico. Entre ellas cabe mencionar las diversas propiedades de transporte (conductancia, fenómenos de ruido), así como sus propiedades mecánicas (estabilidad, fuerza, vibraciones). La descripción de estas propiedades a partir de principios fundamentales constituye un gran desafío para la investigación básica en materia condensada.

La profusión de trabajos dedicados a este campo, lejos de minar el interés de la comunidad, ha contribuido a incrementarlo, como lo demuestra la cantidad de artículos y publicaciones relacionados con él⁹.

En este capítulo comentaremos las técnicas experimentales y teóricas más relevantes que se aplican al estudio de los contactos atómicos, así como las propiedades fundamentales de esta escala y, para finalizar, describiremos en qué ha consistido el trabajo desarrollado en esta tesis.

1.1 Transporte electrónico en la escala nanométrica

Es bien sabido que la conductancia de un conductor macroscópico es directamente proporcional a su área, W , e inversamente proporcional a su longitud, L :

$$G = \sigma \frac{W}{L} \quad (1.1)$$

siendo σ la conductividad, una propiedad del material independiente de sus dimensiones.

En este régimen la resistencia procede principalmente de la dispersión de los electrones por efecto de colisiones electrón – electrón o de la interacción con los fonones de la red y el transporte puede describirse en base a teorías clásicas, como el modelo de Drude o la ecuación de Boltzmann. El comportamiento óhmico se verifica cuando el tamaño del sistema es mucho mayor que las tres longitudes características, λ_F , ℓ y $L\phi$, y deja de obedecerse al reducir sus dimensiones.

En la escala mesoscópica encontramos dos regímenes de transporte, balístico y difusivo, determinados por la anchura del conductor en relación al recorrido libre medio, como comentamos al comienzo del capítulo. En este régimen es conveniente adoptar una imagen completamente distinta del transporte electrónico.

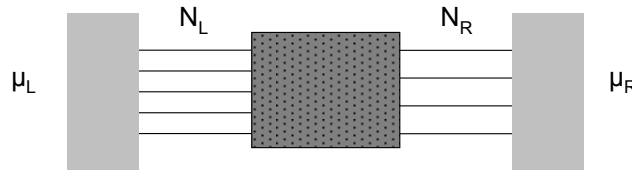


Figura 2. Modelo de un contacto balístico con dos terminales, conectado a electrodos con una diferencia de potencial $\mu_L - \mu_R = eV$. Las líneas representan los modos de transmisión en los conectores ideales.

El formalismo de *scattering* de Landauer^{10,11} trata el problema de transporte en un sistema mesoscópico acoplado a reservorios ideales en equilibrio térmico, entre los que existe una diferencia de potencial eV , controlada por una fuente de voltaje. La base de esta teoría monoelectrónica consiste en relacionar la conductancia con las probabilidades de transmisión y reflexión a través del conductor. El sistema se modela como una región central, donde los electrones se transmiten elásticamente, conectada a los electrodos mediante conectores ideales en los que se supone que la propagación es balística. Debido al confinamiento lateral, existe un conjunto de modos en cada conector, limitado su número, $N_{L,R}$, por la energía de Fermi. El *scattering* se supone restringido a la región central y se caracteriza mediante los coeficientes de transmisión (reflexión) t_{nm} (r_{nm}), que miden la probabilidad de que un electrón que penetra por el modo n del cable L sea transmitido (reflejado) en el modo m del cable R .

La conductancia en respuesta lineal y a temperatura cero se escribe en esta teoría como:

$$G = \frac{2e^2}{h} \text{Tr}(\mathbf{t}^+ \mathbf{t}) \quad (1.2)$$

siendo \mathbf{t} la matriz de transmisión, de dimensión $N_L \times N_R$, compuesta por los elementos t_{nm} . La expresión (1.2) es conocida como fórmula de Landauer.

A pesar de que generalmente \mathbf{t} no es una matriz cuadrada, sí lo es el producto $\mathbf{t}^+ \mathbf{t}$, que puede ser diagonalizado en una nueva base, con autovectores combinaciones lineales de los modos originales. En esta base, el problema se reduce a una superposición de M problemas monocanal independientes:

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_{i=1}^M \tau_i = G_0 \sum_{i=1}^M \tau_i \quad (1.3)$$

siendo τ_i la transmisión, M el número máximo de canales, limitado por el número de canales en la parte más estrecha del contacto, y G_0 el cuanto de conductancia.

En ausencia de *scattering*, una visión macroscópica sugeriría una resistencia nula. Sin embargo, la conductancia de un canal balístico toma un valor constante, G_0 , que implica una resistencia de $\approx 12.9 \text{ k}\Omega$. Esta resistencia intrínseca se denomina “de contacto” porque tiene origen en las interfases entre el sistema y los electrodos: Al pasar de un conductor macroscópico con infinitos modos a uno mesoscópico con un número de modos limitado, se produce una redistribución de la corriente entre los modos disponibles en la interfase, lo que produce una resistencia.

A pesar de su sencillez, la formulación de Landauer ha permitido explicar propiedades observadas experimentalmente en conductores mesoscópicos, aunque dista mucho de ser una teoría completa y presenta importantes carencias. En primer lugar, requiere el conocimiento de la matriz de *scattering*, cuya obtención a partir de modelos microscópicos no se discute en la teoría de Landauer. Además, es una descripción monoelectrónica que ignora la posibilidad de *scattering* inelástico por efecto de interacciones electrón – electrón o electrón – fonón, por ejemplo.

Es posible sacrificar la simplicidad de la teoría de Landauer introduciendo modificaciones para corregir en mayor o menor grado estas carencias¹². Sin embargo, existen tratamientos que resultan mucho más ventajosos a la hora de describir el transporte en sistemas de tamaño atómico. El uso en este contexto de técnicas de funciones de Green está muy extendido, por varias razones:

- En la función de Green monoelectrónica está contenida la información física más relevante, como el espectro de excitación y el valor esperado de cualquier observable a un cuerpo.
- Se construyen a partir de modelos microscópicos, por lo que se adecuan perfectamente a la escala atómica y no se requiere de parámetros fenomenológicos externos.
- Permiten ir más allá de la situación no interactuante y analizar problemas *many – body*.
- Por último, este formalismo puede generalizarse a situaciones de no equilibrio, como problemas de transporte o presencia de potenciales dependientes del tiempo.

1.2 Propiedades de los contactos atómicos

1.2.1 Fabricación experimental

1.2.1.1 Microscopio de efecto túnel

El microscopio de efecto túnel (*STM*) fue desarrollado por Binnig y Rohrer^{13,14} en 1981. Moviendo una punta metálica de tamaño atómico sobre una muestra también metálica y midiendo la corriente túnel entre ambas, el *STM* proporciona una imagen directa en espacio real de la topografía y de las propiedades electrónicas de la superficie. Debido a la dependencia de la corriente túnel con la distancia, únicamente los átomos más próximos a la punta son detectados, lo que permite obtener imágenes de la superficie con resolución atómica. En la Figura 3 se muestra un esquema del dispositivo, reproducido a partir del artículo original de Binnig *et al.*. Tanto el desplazamiento a través de la muestra, direcciones x e y , como la separación entre la punta y la muestra, dirección z , es controlado con precisión subnanométrica mediante materiales cerámicos piezoeléctricos, a los que la unidad de control (*CU*) suministra el voltaje adecuado.

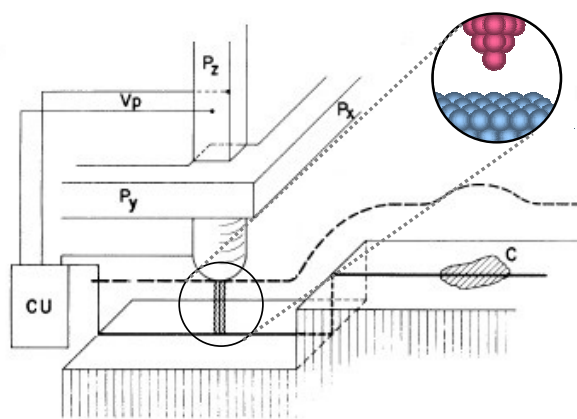


Figura 3. Esquema de funcionamiento del microscopio de efecto túnel. Los elementos piezoeléctricos P_x y P_y realizan el barrido de la punta sobre la muestra, mientras que P_z controla la separación entre ambas, gracias al voltaje suministrado por la unidad de control, *CU*.

Sin embargo, el *STM* es, además, una herramienta eficaz para manipular átomos, modificar superficies y producir contactos atómicos, cuando la punta y la muestra se aproximan lo suficiente. Los primeros en reportar un contacto deliberado fueron Van Kempen *et al.*¹⁵, para analizar la estructura de la punta tras una indentación profunda en la muestra. No obstante, los pioneros en aplicar el *STM* para generar un contacto atómico y medir la corriente punta – muestra fueron Gimzewski *et al.*¹⁶ en 1987, quienes observaron un salto abrupto en la conductancia en el cambio de régimen de túnel a contacto. Desde entonces, es empleando habitualmente para fabricar contactos atómicos, mediante el procedimiento que se indica esquemáticamente en la Figura 3.

La punta se aproxima hasta que se produce el contacto y se indenta en la muestra, de modo que los posibles contaminantes de la superficie sean apartados. Al volver a retraer la punta, el contacto se estrecha hasta que, finalmente, se rompe.

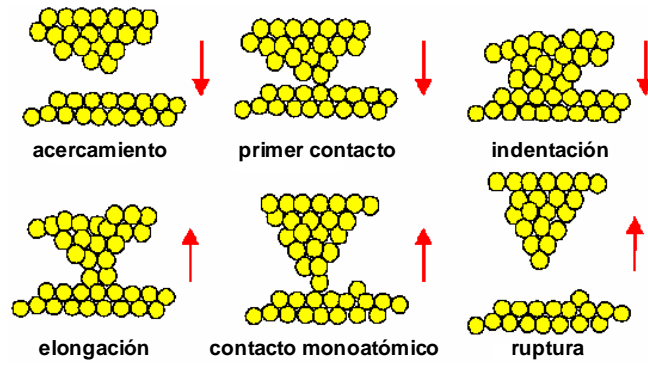


Figura 4. Proceso de formación y rotura de un contacto atómico, mediante indentación de una punta de *STM* en una superficie metálica.

El *STM* permite trabajar en un amplio rango de condiciones de vacío y temperatura, que afectarán a la estabilidad del contacto, a su limpieza y a la probabilidad de encontrar especies adsorbidas. Así, se han realizado medidas de conductancia en contactos construidos mediante *STM* en ultra – alto vacío^{17,18}, a temperatura criogénica^{19,20} y a temperatura ambiente^{21,22}.

1.2.1.2 Uniones de rotura controladas mecánicamente

Las uniones de rotura controladas mecánicamente (*MCBJ*) fueron desarrolladas para fabricar y analizar contactos atómicos por Muller *et al.*^{5,23} en 1992, como mejora y extensión de una técnica anterior de Moreland *et al.*. En la Figura 5 se incluye un esquema del montaje experimental para ilustrar el funcionamiento de esta técnica. El metal (1) se fija a un substrato flexible aislante (3) mediante dos gotas de epoxy adhesivo (4). Un elemento piezoeléctrico (5) presiona el substrato hacia arriba, mientras dos topes superiores (2) evitan que los extremos se muevan. En consecuencia, el substrato se dobla por su parte central, estirando el contacto y provocando su ruptura. Para facilitar la rotura del contacto, es habitual estrechar su parte central empleando un bisturí. Relajando la tensión sobre el metal es posible volver a formar el contacto metálico, controlando el proceso con una precisión nanométrica.

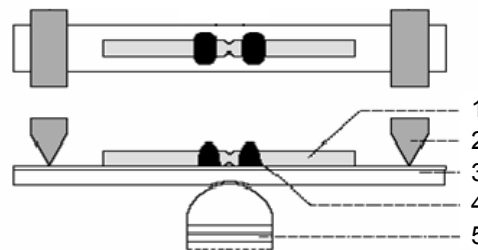


Figura 5. Montaje experimental de una unión de rotura en vista aérea y lateral, de elementos: (1) metal, (2) topes superiores de sujeción, (3) substrato flexible no conductor, (4) gotas de epoxy adhesivo y (5) elemento piezoeléctrico de presión.

Esta técnica es ampliamente utilizada para fabricar contactos y efectuar medidas

de la evolución de la conductancia en función del voltaje aplicado al piezoeléctrico. Los experimentos se realizan en vacío, a temperatura de helio líquido para garantizar que las superficies expuestas al romper el hilo metálico, así como el posterior contacto, queden libres de adsorbatos.

El método de las uniones de rotura puede ser refinado sustituyendo el hilo metálico por un sistema litografiado^{6,24}. Para ello se deposita sobre el sustrato una película delgada del metal en una zona estrecha delimitada. La principal ventaja de esta variante es la posibilidad de diseñar la forma del dispositivo inicial y de combinar distintos elementos. En la Figura 6 se muestran imágenes de los contactos microfabricados por Zhou *et al.*, depositando una lámina de 8 nm de oro sobre un sustrato de silicio, con una capa aislante de óxido de 400 nm.

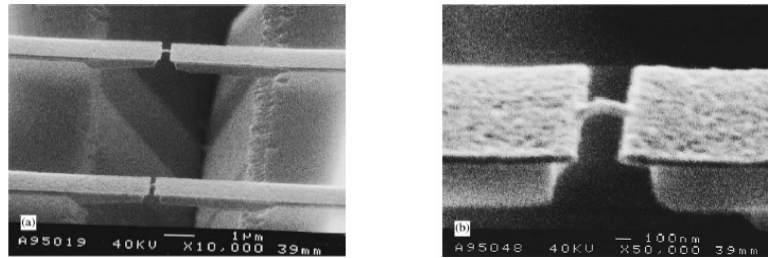


Figura 6. Imagen y ampliación de dos puentes de oro microfabricados sobre un sustrato de silicio, tomada con microscopio electrónico.

1.2.2 Evolución de la conductancia en contactos atómicos

Hemos hablado de la fabricación de contactos de tamaño atómico mediante técnicas como el *STM* o las *MCBJ*, así como de la posibilidad de medir la evolución de la conductancia a lo largo del proceso. En la Figura 7 se muestra una curva típica, obtenida con *STM* a 4.2 K durante la creación y posterior ruptura de un contacto de oro. En el régimen de túnel la conductancia crece exponencialmente al disminuir la distancia y en el momento de entrar en contacto aumenta como un escalón abrupto. Al seguir comprimiendo el sistema, la conductancia continúa ascendiendo de forma escalonada. Revirtiendo el proceso se observa cierta histéresis en la estructura.

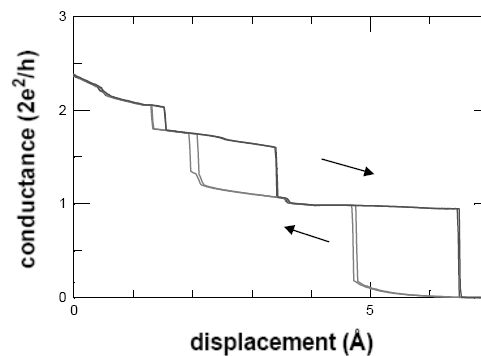


Figura 7. Curvas de conductancia en un contacto atómico de oro, obtenido con un *STM* a temperatura de helio líquido, en dos ciclos completos de compresión – retracción, curvas inferior y superior, respectivamente.

Este tipo de comportamiento ha sido verificado en un amplio abanico de metales²⁵ (Al, Au, Ag, Cu, K, Li, Na, Nb, Pb, Sn, Zn, entre ellos) y bajo una variedad de condiciones experimentales. La sucesión de *plateaux* y de saltos de conductancia está íntimamente relacionada con la dinámica de deformación del contacto, como ha sido comprobado con medidas simultáneas de fuerza y conductancia en contactos nanométricos de oro a temperatura de helio líquido²⁶ y ambiente²⁷ (ver Figura 8a). Estos experimentos se llevan a cabo acoplando un microscopio de fuerzas (*AFM*), sensores o un *STM* secundario al montaje principal.

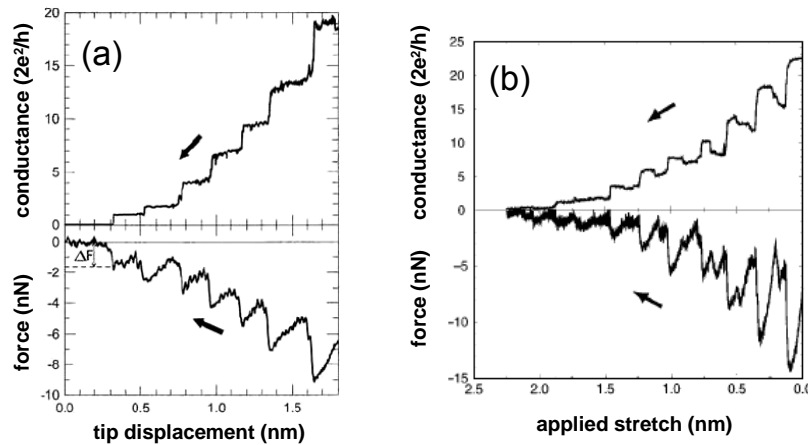


Figura 8. (a) Conductancia y fuerza en función del desplazamiento, medidas durante el estiramiento de un contacto de oro a 300 K por Rubio *et al.* con un *AFM*. (b) Conductancia y fuerza obtenidas en una simulación de dinámica molecular a lo largo del estiramiento de un contacto de oro a 1 K por Todorov *et al.*. Las flechas indican, en ambos casos, el sentido del proceso.

El proceso de elongación o compresión del contacto se desarrolla a través de una serie de fases elásticas y deformaciones plásticas. Durante las primeras, el sistema se estira (o comprime) manteniendo su estructura, acumulando tensión y aumentando la fuerza mientras la conductancia permanece bastante constante; las reestructuraciones atómicas, por el contrario, producen un cambio brusco tanto en la fuerza como en la conductancia y sirven para liberar la tensión acumulada. Simulaciones de dinámica molecular de Todorov y Sutton²⁸ habían predicho este comportamiento, confirmado por trabajos teóricos posteriores^{29,30,31}. En la Figura 8b se muestran los resultados de Todorov *et al.* para el estiramiento de un contacto de oro.

En las curvas de la evolución de la conductancia en función de la elongación del contacto atómico, podemos, generalmente, asociar el último *plateau* antes de la ruptura con un contacto de un solo átomo de sección. El hecho de que no aparezcan *plateaux* de menor conductancia sugeriría la imposibilidad de seguir estrechando el contacto. En algunas ocasiones y en metales determinados, puede ser observado un último *plateau* anormalmente largo, del orden de varias distancias interatómicas, que indicaría la formación de una cadena monoatómica³². Estos sistemas poseen propiedades interesantes, como las grandes densidades de corriente que soportan y su gran estabilidad. Además, medidas experimentales evidencian que la conductancia de cadenas de oro, platino e iridio presenta un patrón oscilatorio en función del número de átomos de la cadena³³. A lo largo del Capítulo 4 revisaremos este fenómeno y analizaremos su origen.

1.2.3 Cuantización de la conductancia

A pesar de que el patrón de la conductancia al evolucionar el contacto es similar a grandes rasgos en gran número de metales, el detalle de las curvas, la posición y altura de los escalones y la anchura de los *plateaux*, pueden variar mucho entre distintas realizaciones. Lo mismo sucede al comparar resultados para distintos metales que, aunque presentan comportamientos análogos, poseen características particulares, como la conductancia del último *plateau* y su pendiente. En la Figura 9 aparecen las curvas de conductancia de distintas realizaciones medidas en contactos de oro³⁴, aluminio³⁵ y platino fabricados mediante *MCBJ* a 4.2 K los dos primeros y a 1.3 K, el último.

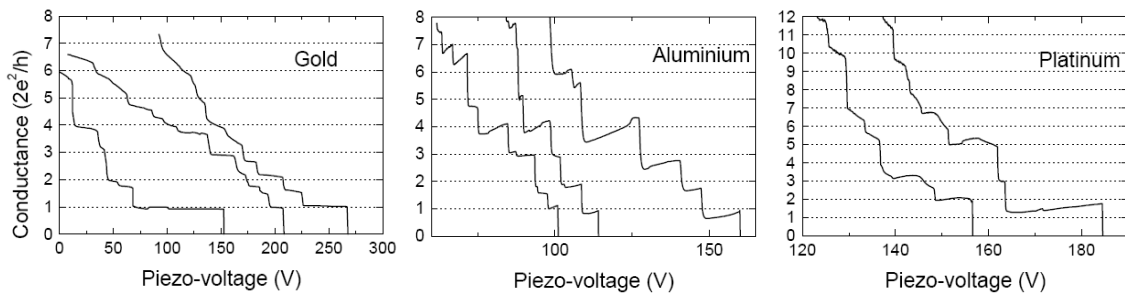


Figura 9. Curvas de conductancia medidas en función del voltaje aplicado al piezoeléctrico en distintas realizaciones de contactos de oro, aluminio y platino obtenidos mediante *MCBJ* a 4.2, 4.2 y 1.3 K, respectivamente. La equivalencia en longitud es de aproximadamente 0.1 nm por cada 25 V.

Encontramos que mientras que en el oro los *plateaux* son bastante planos, en los otros dos elementos presentan pendientes bastantes pronunciadas, especialmente en el caso del aluminio, cuya conductancia aumenta al estirar el contacto a lo largo de un *plateau*. Pendientes negativas han sido observadas en otros elementos, como niobio y plomo. También difieren la altura de los escalones y la conductancia del último *plateau*, de G_0 en el oro, menor para el aluminio y mayor para el platino.

La diferencia entre las curvas de sucesivas realizaciones para un mismo metal refleja su sensibilidad con las geometrías particulares a través de las cuales se desarrolla el proceso. En muchos casos parece vislumbrarse una cierta tendencia a encontrar escalones localizados en valores cercanos a múltiplos del cuanto de conductancia. Un método objetivo de análisis consiste en construir histogramas con las conductancias obtenidas a lo largo de muchas realizaciones, para identificar los valores más probables.

En la Figura 10 se presentan resultados para contactos de oro³⁶, potasio y aluminio³⁷, contruidos a partir de miles de datos individuales. Los primeros han sido realizados con *STM* a temperatura ambiente en ultra – alto vacío, pero resultados similares han sido obtenidos en diferentes condiciones. En general, se observan en el oro picos bastante claros en 1, 2 y 3 G_0 y, con menor frecuencia, también en 4 y 5 G_0 . En ocasiones aparecen ligeramente desplazados a valores menores del entero, lo que ha sido relacionado con la presencia de defectos en la proximidad del contacto. Un comportamiento semejante se encuentra también para el cobre y la plata. En el caso de metales alcalinos, sodio, litio, potasio, aparecen picos muy destacados en ciertos múltiplos enteros de G_0 , con un fondo muy bajo entre ellos, pero llama la atención la ausencia de los valores 2 y 4 G_0 , exceptuando la pequeña estructura que se aprecia en el

potasio en $2 G_0$. Este resultado sugiere la existencia de números mágicos para la conductancia de estos metales, en consonancia con lo que predicen modelos de electrones libres^{38,39}.

Sin embargo, no todos los metales presentan histogramas de conductancia con máximos tan claramente localizados en valores enteros como en los metales alcalinos y nobles (véase, por ejemplo, la curva del aluminio). En efecto, los valores privilegiados de la conductancia de contactos atómicos dependen tanto de las geometrías que aparecen con mayor probabilidad al formar los contactos como de la estructura electrónica del metal en cuestión.

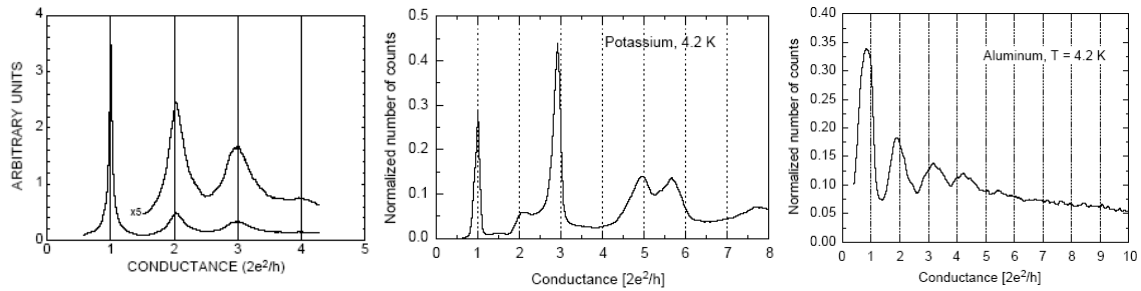


Figura 10. Histogramas de conductancia de oro, potasio y aluminio, contruidos a partir de miles de resultados individuales. Las medidas de oro han sido realizadas con *STM* a temperatura ambiente y las de potasio y aluminio, con *MCBJ* a 4.2 K.

1.2.4 Relación entre canales y orbitales de valencia

Como hemos mencionado, el último *plateau* de conductancia al elongar un contacto atómico corresponde, por lo general, al contacto de un solo átomo de anchura. En analogía con lo que ocurre en el *2DEG*, una visión ingenua sugiere asociar un cuanto de conductancia a cada átomo en la sección del contacto. Scheer *et al.*⁴⁰ desarrollaron una técnica, que comentaremos brevemente en el Capítulo 3, que puede utilizarse en elementos superconductores para determinar el número de canales en contactos atómicos. Si bien en el caso del oro⁴¹, descubren que, efectivamente, la conducción se lleva a cabo a través de un único canal, encuentran que en aluminio, con una conductancia menor que el cuanto, tres canales contribuyen a la transmisión. Cuevas *et al.*⁴², con un modelo de ligaduras fuertes (*tight – binding*), encontraron que los canales de conductancia pueden describirse en función de los orbitales de valencia del metal. Así, en el caso de un metal monovalente como el oro, con una banda *s* semillena, sólo un canal de transmisión cercana a G_0 participa en la transmisión. Por el contrario, en un metal *sp*, como el aluminio o el plomo, existen cuatro canales disponibles, aunque uno de ellos tiende a permanecer cerrado por cuestiones de simetría. Algo parecido sucede en el niobio, con seis orbitales de valencia: 1 *s* y 5 *d*, y cinco canales que transmiten y uno cerrado.

Diversos resultados teóricos^{42,43,44} concuerdan muy bien con las medidas experimentales, demostrando que tanto la estructura electrónica del elemento como la geometría del contacto determinan la conductancia del sistema, fijando la primera el número máximo de canales y la segunda las transmisiones individuales y los canales que permanecen cerrados. La evolución de los canales de conductancia al aumentar el

tamaño del sistema desde el contacto monoatómico al límite difusivo es un tema de interés y será tratado en el Capítulo 3.

1.2.5 Efectos inelásticos en el transporte

Hasta el momento nos hemos concentrado en el transporte en el régimen de respuesta lineal, cuando el voltaje es muy próximo a cero. Sin embargo, a voltaje finito los electrones pueden ser dispersados inelásticamente, intercambiando energía con otros grados de libertad presentes en el sistema. La fuente más común de *scattering* inelástico es la interacción con las fonones: Todos los electrones que atraviesan el contacto tienen una pequeña probabilidad de ceder parte de su energía a las vibraciones de la red (o de absorberla en el caso de temperatura finita).

El análisis de los efectos inelásticos es importante porque afecta a las propiedades de transporte y la estabilidad de los contactos, además de proporcionar información sobre las vibraciones del sistema. Experimentalmente, puede obtenerse información sobre el espectro de fonones de un sistema mediante la técnica de espectroscopía de contactos puntuales, a partir de la derivada de la conductancia respecto del voltaje. La mayor parte de los análisis del efecto de la interacción electrón – fonón en sistemas metálicos de tamaño atómico se limitan a contactos de oro. En contactos monoatómicos⁴⁵ se observa que el espectro fonónico es sorprendentemente parecido al del volumen, con dos picos situados en frecuencias similares, aunque con diferencias en las amplitudes relativas. Más interesantes son los resultados en cadenas atómicas⁴⁶, cuya conductancia presenta saltos abruptos en los voltajes correspondientes a las energías de excitación de los modos de vibración. Veremos en el Capítulo 5 que este comportamiento puede describirse mediante un modelo sencillo del que se pueden extraer resultados analíticos.

1.3 Descripción teórica de contactos atómicos

La descripción de un contacto atómico requiere un tratamiento mecano – cuántico que comprenda los grados de libertad de los núcleos y de los electrones. Sin embargo, un tratamiento de esta complejidad magnifica en gran medida el tiempo de computación y limita el tamaño del sistema que puede describirse a unos pocos átomos. Existen distintas alternativas para encarar este problema. Por un lado, pueden emplearse métodos empíricos, en las que los átomos se suponen sometidos a potenciales parametrizados y los electrones no son tenidos en cuenta explícitamente. Por otro lado, podemos concentrarnos en la descripción electrónica, suponiendo una configuración atómica fija, como en cálculos *tight – binding* y *ab initio*, o ignorando por completo la geometría detallada del sistema, como en los modelos de electrones libres.

Los métodos empíricos utilizan potenciales interatómicos fenomenológicos para modelar la energía y la dinámica del sistema^{47,48}. Estos potenciales poseen una forma funcional y unos parámetros obtenidos mediante ajustes a resultados experimentales y cálculos teóricos. El tiempo de cálculo es relativamente corto, lo que permite analizar sistemas con un gran número de átomos. Sin embargo, resultan poco precisos y su rango

de validez se reduce a sistemas de geometría similar a la de los datos empleados en el ajuste.

El extremo opuesto son los métodos *ab initio* o de primeros principios, donde la energía del sistema en el estado fundamental se obtiene a partir de una descripción mecano – cuántica de sus constituyentes⁴⁹, empleando generalmente el formalismo de Kohn – Sham⁵⁰ o la teoría del funcional de la densidad en alguna de sus aproximaciones. Constituyen el método más exacto para analizar el problema del contacto atómico, pero es también el que más esfuerzo computacional requiere, lo que restringe el número de átomos del sistema.

Una forma intermedia de abordar el problema, tanto en rapidez como en precisión, es realizar simulaciones de dinámica molecular con parametrizaciones *tight – binding* (TB) dependientes del entorno⁵¹. Este último método es bastante potente, puesto que ofrece resultados de calidad, comparables a los obtenidos con cálculos *ab initio*, en un amplio espectro de geometrías y en tiempos mucho menores. La ventaja evidente es la posibilidad de realizar los cálculos sin demasiado esfuerzo computacional, lo que nos permite evaluar distintas condiciones o efectuar una cierta estadística, en caso necesario. El inconveniente es que, a pesar de ser parametrizaciones dependientes del entorno y la distancia, su exactitud sólo está garantizada en geometrías y distancias interatómicas similares a las del ajuste. En el Capítulo 6 empleamos una de estas parametrizaciones para investigar los procesos de creación y deformación de cadenas atómicas de oro, así como la evolución de las propiedades mecánicas y de transporte.

1.3.1 Propiedades mecánicas

Desde el punto de vista teórico es posible realizar procesos de elongación de contactos atómicos análogos a los experimentales, mediante simulaciones de dinámica molecular. Suponen una manera paralela de investigar la dinámica de evolución de contactos, que complementa y, en general permite explicar, las observaciones experimentales.

Las primeras simulaciones para analizar la formación y evolución de contactos atómicos fueron realizadas por Landman *et al.*⁵² y por Sutton *et al.*⁵³. Posteriormente, Todorov *et al.* investigaron la evolución de la conductancia con la deformación del contacto, lo que permitió asociar los saltos de conductancia con reordenamientos atómicos. La cuestión de la posible cuantización de la conductancia ha resultando también en múltiples trabajos, que emplean distintos modelos de simulación y consideran diversos metales y una variedad de condiciones. Nuevos cálculos de Todorov *et al.* descubrieron una correlación entre la fuerza aplicada al contacto y las discontinuidades en la curva de conductancia, en buen acuerdo con las observaciones experimentales.

El principio de las simulaciones de dinámica molecular es modelar el movimiento de átomos individuales en un sistema de cuerpos interactuantes, para lo que es necesario evaluar la energía del sistema y obtener las fuerzas sobre los átomos para integrar las ecuaciones de movimiento y calcular las trayectorias.

1.3.2 Propiedades electrónicas

El cálculo de la conductancia a lo largo de las simulaciones de dinámica molecular es imprescindible para poder comparar con las medidas experimentales. Existen distintas posibilidades para el cálculo a partir de las geometrías obtenidas de la simulación, pero los modelos más empleados son los de electrones libres y de ligaduras fuertes. En el primero no se toma en consideración la configuración atómica detallada, sino únicamente el perfil del contacto. La estructura detallada es reemplazada por un *jellium* de electrones libres en un potencial de paredes duras, construido con las posiciones atómicas⁵⁴. Resolviendo la ecuación de Schrödinger, pueden obtenerse los coeficientes de transmisión de los distintos modos^{54,36}. Este modelo es apropiado para calcular la conductancia y algunas otras propiedades, especialmente en los metales alcalinos, donde las bandas *s* son bien descritas por un modelo de electrones libres. Sin embargo, presenta carencias cuando se trata del cálculo de propiedades mecánicas, donde las configuraciones atómicas particulares desempeñan un papel determinante.

Los modelos *tight – binding* son complementarios a los de electrones libres y emplean una base de orbitales localizados en lugar de ondas planas. Estos modelos tienen en cuenta la estructura atómica del sistema y han sido utilizados para estudiar multitud de sistemas, entre ellos la formación y ruptura de contactos de iridio⁵⁵ y oro y el estiramiento de contactos de níquel. Comparando directamente la conductancia obtenida con los dos métodos mencionados, Bratkovsky *et al.* encuentran que, a pesar de que el resultado es cualitativamente similar, no lo es la estructura detallada de la curva, particularmente cuando se desarrollan defectos estructurales en el contacto, que no pueden ser considerados en el cálculo de electrones libres. Una ventaja adicional del modelo *TB* es que las propiedades electrónicas y de transporte pueden ser convenientemente analizadas en este marco en términos de funciones de Green.

1.4 Descripción del trabajo realizado

Para concluir este capítulo introductorio, comentaremos sucintamente en qué ha consistido el trabajo desarrollado durante la tesis y plasmado en esta memoria.

Hemos analizado distintos aspectos relacionados con el transporte electrónico a través de sistemas metálicos de tamaño nanométrico, acoplados a electrodos del mismo material. Para ello hemos empleado un modelo *TB* con parametrizaciones apropiadas para describir la estructura de bandas del elemento y técnicas de funciones de Green de no equilibrio, para obtener las propiedades electrónicas y de transporte. El Capítulo 2 es un pequeño compendio de los métodos teóricos utilizados, base común de los siguientes capítulos, en los que se exponen los fenómenos estudiados.

En el Capítulo 3 se tratan las distribuciones de canales de transmisión en contactos de oro, plomo y aluminio de varios átomos de sección, analizando su evolución desde la escala atómica a la mesoscópica, y comparando los resultados con medidas experimentales en plomo, realizadas en el grupo de Bajas Temperaturas de la Universidad Autónoma de Madrid. Hasta el momento sólo habían sido investigados los canales de contactos monoatómicos e indirectamente el límite difusivo de grandes

tamaños, donde las características particulares del metal se diluyen para dar lugar a un comportamiento universal. Nuestro trabajo se ha centrado en estudiar la dependencia de la distribución de canales con el tamaño, el desorden y la geometría en el rango de anchuras intermedias, entre los límites atómico y difusivo.

El Capítulo 4 está dedicado a analizar las oscilaciones de conductancia observadas experimentalmente en cadenas monoatómicas de oro, platino e iridio en función del número de átomos. Si bien el caso del oro ha sido objeto de estudio por parte de múltiples grupos con métodos diversos y es bien comprendido debido a su carácter monovalente, no ocurre lo mismo con los otros dos metales, cuya estructura electrónica, con varias bandas d parcialmente ocupadas, dificulta su análisis. Obteniendo los parámetros que utilizamos en nuestro cálculo a partir de una serie de resultados *ab initio* para las bandas de la cadena infinita, calculamos la conductancia en el nivel de Fermi y su descomposición en canales para cadenas atómicas en distintas condiciones de estiramiento. Veremos que los canales de conductancia oscilan con el número de átomos con un período fijado aproximadamente por el vector de onda de Fermi de sus bandas asociadas en la cadena infinita.

En el Capítulo 5 realizamos un análisis de la conductancia diferencial de cadenas atómicas de oro en presencia de interacción electrón – fonón. Utilizamos un modelo que permite describir en un pie de igualdad las excitaciones electrónicas y los modos de vibración del sistema, explotando la analogía entre el modelo TB para electrones y la aproximación armónica para fonones. El efecto de la interacción electrón – fonón sobre la conductancia se calcula mediante técnicas diagramáticas al orden más bajo en teoría de perturbaciones. Veremos que es posible realizar ciertas aproximaciones para reducir la teoría a un modelo mínimo en el que se obtienen expresiones analíticas para las correcciones elástica e inelástica de la corriente por efecto del acoplo electrón – fonón. En este modelo ambas contribuciones pueden factorizarse en una parte puramente electrónica, que contiene la dependencia con la transmisión del sistema y en una fonónica, que da lugar a las reglas de selección observadas en este tipo de sistemas y a la dependencia con la longitud de la cadena.

En el Capítulo 6 comenzamos investigando la configuración de equilibrio de cadenas lineales de oro acopladas a electrodos, para analizar a continuación, mediante simulaciones de dinámica molecular, las propiedades dinámicas y la conductancia de contactos atómicos sometidos a procesos de compresión y retracción. A diferencia de otros trabajos teóricos, calculamos todas las propiedades dentro del mismo marco teórico: un modelo TB y una parametrización dependiente de la distancia y del entorno atómico.

Por último, las conclusiones generales constituyen el Capítulo 7, mientras que los Apéndices contienen información adicional que puede ser de interés para algunos lectores.

- ¹ B. J. van Wees, H. van Houten, C. W. J. Beenakker, J. G. Williamson, L. P. Kouwenhoven, D. van der Marel y C. T. Foxon, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 848 (1988).
- ² D. A. Wharam, T. J. Thornton, R. Newbury, M. Pepper, H. Ahmed, J. E. F. Frost, D. G. Hasko, D. C. Peacock, D. A. Ritchie y G. A. C. Jones, *J. Phys. C* **21**, L209 (1988).
- ³ R. Wiesendanger, *Scanning probe microscopy and spectroscopy*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1994).
- ⁴ J. Moreland y J. W. Ekin, *J. Appl. Phys.* **58**, 3888 (1985).
- ⁵ C. J. Muller, J. M. van Ruitenbeek y L. J. de Jongh, *Physica C* **191**, 485 (1992).
- ⁶ C. Zhou, C. J. Muller, M. R. Deshpande, J. W. Sleight y M. A. Reed, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3455 (1995).
- ⁷ R. Saito, G. Dresselhaus y M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, (Imperial College Press, London, 1998).
- ⁸ R. F. Service, *Science* **294**, 2442 (2001).
- ⁹ N. Agrait, A. Levy Yeyati y J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Reps.* **377**, 81 (2003).
- ¹⁰ R. Landauer, *IBM J. Res. Develop.* **1**, 223 (1957).
- ¹¹ R. Landauer, *Philos. Mag.* **21**, 863 (1970).
- ¹² M. Büttiker, *Phys. Rev. B* **33**, 3020 (1986).
- ¹³ G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber y E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 178 (1982).
- ¹⁴ G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber y E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
- ¹⁵ H. Van Kempen y G. F. A. Van de Walle, *IBM J. Res. Dev.* **30**, 509 (1986).
- ¹⁶ J. K. Gimzewski y R. Möller, *Phys. Rev. B* **36**, 1284 (1987).
- ¹⁷ L. Olesen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, J. Schiøtz, P. Stoltze, K. W. Jacobsen y J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2251 (1994).
- ¹⁸ Z. Gai, Y. He, H. Yu y W. S. Yang, *Phys. Rev. B* **53**, 1042 (1996).
- ¹⁹ N. Agrait, J. G. Rodrigo y S. Vieira, *Phys. Rev. B* **47**, 12345 (1993).
- ²⁰ C. Sirvent, J. G. Rodrigo, N. Agrait y S. Vieira, *Physica B* **218**, 238 (1996).
- ²¹ J. I. Pascual, J. Méndez, J. Gómez – Herrero, A. M. Baró, N. García y V. Thien Binh, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1852 (1993).
- ²² J. I. Pascual, J. Méndez, J. Gómez – Herrero, A. M. Baró, N. García, U. Landman, W. D. Luedtke, E. N. Bogachek y H. – P. Cheng, *Science* **267**, 1793 (1995).
- ²³ C. J. Muller, J. M. van Ruitenbeek y L. J. de Jongh, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 140 (1992).
- ²⁴ J. M. van Ruitenbeek, A. Álvarez, I. Piñeyro, C. Grahmann, P. Joyez, M. H. Devoret, D. Esteve y C. Urbina, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 108 (1996).
- ²⁵ Tesis doctoral de A. I. Yanson, Leiden, Holanda (1996).
- ²⁶ N. Agrait, G. Rubio y S. Vieira, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3995 (1995).
- ²⁷ G. Rubio, N. Agrait y S. Vieira, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2302 (1996).
- ²⁸ T. N. Todorov y A. P. Sutton, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2138 (1993).
- ²⁹ T. N. Todorov y A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* **54**, R14234 (1996).
- ³⁰ U. Landman, W. D. Luedtke, B. E. Salisbury y R. L. Whetten, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1362 (1996).
- ³¹ M. R. Sørensen, M. Brandbyge y K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **57**, 3283 (1998).
- ³² A. I. Yanson, G. Rubio Bollinger, H. E. van den Brom, N. Agrait y J. M. van

Ruitenbeek, *Nature* **395**, 783 (1998).

³³ R. H. M. Smit, C. Untiedt, G. Rubio-Bollinger, R. C. Segers y J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 076805 (2003).

³⁴ Tesis doctoral de J. M. Krans, Leiden, Holanda (1996).

³⁵ J. M. Krans, C. J. Muller, I. K. Yanson, T. C. M. Govaert, R. Hesper y J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. B* **48**, 14721 (1993).

³⁶ M. Brandbyge, J. Schiøtz, M. R. Sørensen, P. Stoltze, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, L. Olesen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard y F. Besenbacher, *Phys. Rev. B* **52**, 8499 (1995).

³⁷ A. I. Yanson y J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2157 (1997).

³⁸ E. N. Bogachek, A. N. Zagoskin y I. O. Kulik, *Sov. J. Low Temp. Phys.* **16**, 796 (1990).

³⁹ J. A. Torres, J. I. Pascual y J. J. Sáenz, *Phys. Rev. B* **49**, 16581 (1994).

⁴⁰ E. Scheer, P. Joyez, D. Esteve, C. Urbina y M. H. Devoret, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3535 (1997).

⁴¹ E. Scheer, N. Agraït, J. C. Cuevas, A. Levy Yeyati, B. Ludoph, A. Martín – Rodero, G. Rubio – Bollinger, J. M. van Ruitenbeek y C. Urbina, *Nature* **394**, 154 (1998).

⁴² J. C. Cuevas, A. Levy Yeyati y A. Martín – Rodero, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1066 (1998).

⁴³ C. Sirvent, J. G. Rodrigo, S. Vieira, L. Jurczyszyn, N. Mingo y F. Flores, *Phys. Rev. B* **53**, 16086 (1996).

⁴⁴ M. Brandbyge, M. R. Sørensen y K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **56**, 14956 (1997).

⁴⁵ C. Untiedt, G. Rubio Bollinger, S. Vieira y N. Agraït, *Phys. Rev. B* **62**, 9962 (2000).

⁴⁶ N. Agraït, C. Untiedt, G. Rubio – Bollinger y S. Vieira, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 21683 (2002).

⁴⁷ S. M. Foiles, M. I. Baskes y M. S. Daw, *Phys. Rev. B* **33**, 7983 (1986).

⁴⁸ K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov y M. J. Puska, *Phys. Rev. B* **35**, 6423 (1987).

⁴⁹ R. N. Barnett y U. Landman, *Phys. Rev. B* **48**, 2081 (1993).

⁵⁰ W. Kohn y L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1113 (1965).

⁵¹ M. J. Mehl y D. A. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev. B* **54**, 4519 (1996).

⁵² U. Landman, W. D. Luedtke, N. A. Burnham y R. J. Colton, *Science* **248**, 454 (1990).

⁵³ A. P. Sutton y J. B. Pethica, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 5317 (1990).

⁵⁴ A. M. Bratkovsky, A. P. Sutton y T. N. Todorov, *Phys. Rev. B* **52**, 5036 (1995).

⁵⁵ T. N. Todorov, G. A. D. Briggs y A. P. Sutton, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 2389 (1993).

2 Método teórico

2.1 Modelización de contactos atómicos

En este capítulo realizaremos una breve introducción a los métodos teóricos empleados durante el desarrollo de la tesis. Comenzando por una descripción general de los sistemas analizados, revisaremos las herramientas matemáticas que nos permiten calcular sus características electrónicas y sus propiedades de transporte.

Los sistemas considerados son dispositivos metálicos de tamaño atómico acoplados a electrodos de volumen del mismo metal. Una hipótesis básica de esta tesis es que sus estados electrónicos pueden describirse mediante un Hamiltoniano *tight – binding* (*TB*) de la forma:

$$\mathbf{H} = \sum_{i,\alpha} \varepsilon_{i\alpha} \mathbf{c}_{i\alpha}^\dagger \mathbf{c}_{i\alpha} + \sum_{\substack{i \neq j \\ \alpha, \beta}} t_{ij\alpha\beta} \mathbf{c}_{i\alpha}^\dagger \mathbf{c}_{j\beta} \quad (2.1)$$

donde los índices i, j denotan los átomos y α, β los orbitales incluidos en el cálculo.

Los modelos *TB* resultan apropiados para tratar sistemas en la escala atómica y representan una mejora sobre los modelos de electrones libres, puesto que permiten tener en cuenta la geometría detallada del contacto¹. Necesitamos modelar de alguna manera los parámetros del problema: las energías de sitio, $\varepsilon_{i\alpha}$, y los elementos de *hopping*, $t_{ij\alpha\beta}$. En modelos sencillos, con pocos parámetros, como en el caso de un orbital por sitio, es posible estimarlos de manera que reproduzcan cualitativamente propiedades conocidas. En cálculos más realistas, no obstante, es preciso utilizar un conjunto de parámetros adecuado para el metal y la geometría analizados. En la Sección 2.2 veremos cómo hacerlo.

La otra parte del problema es calcular, a partir del Hamiltoniano del sistema, las propiedades de transporte objeto de nuestro interés. Para ello emplearemos técnicas de funciones de Green fuera del equilibrio (formalismo de Keldysh), que, en combinación con modelos *TB*, han demostrado ser un método eficiente para obtener las propiedades electrónicas y de transporte. Para este análisis es conveniente descomponer nuestro contacto en tres regiones aisladas, L , C y R , con los correspondientes acoplamientos:

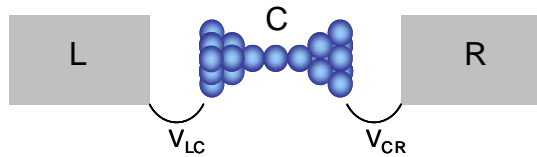


Figura 1. Descomposición del sistema modelo en tres regiones desacopladas L , C y R y acoplamientos V_{LC} y V_{CR} entre la zona central y los electrodos.

Esta descomposición resulta muy cómoda, puesto que facilita el tratamiento individualizado de las distintas regiones, que pueden ser tratadas con diferente grado de exactitud. Puesto que lo que nos interesa analizar de forma precisa es la región central del contacto y no esperamos que sus propiedades se vean afectadas por los detalles del electrodo, podemos concentrarnos en su descripción y simular los electrodos de la manera más adecuada. Así, el Hamiltoniano total del sistema puede escribirse como una suma de varios términos:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_L + \mathbf{H}_C + \mathbf{H}_R + \mathbf{V}_{LC} + \mathbf{V}_{CR} \quad (2.2)$$

donde siempre supondremos que los dos electrodos están suficiente separados para que no exista *hopping* entre ellos.

A continuación veremos cómo podemos obtener los parámetros del sistema, energías de sitio y *hoppings*, necesarios para construir los Hamiltonianos y los términos de acoplamiento.

2.2 Modelo *tight – binding*: método de Slater y Koster

Uno de los métodos empleados para resolver el problema del potencial periódico es el modelo *TB*, que consiste en la construcción de una combinación lineal de orbitales atómicos localizados en las posiciones atómicas del cristal, \mathbf{R} , siendo los coeficientes los valores de la onda plana $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R})$. Así, la solución de la ecuación de Schrödinger del cristal tendrá la forma de una función de Bloch:

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (2.3)$$

y los elementos de matriz del Hamiltoniano han de calcularse entre sumas de Bloch:

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \int d\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) H \psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (2.4)$$

El Hamiltoniano puede descomponerse en la suma del operador de energía cinética y un potencial, que puede aproximarse por una suma de pozos de potencial con simetría esférica. Por lo tanto, la integral es una combinación lineal de integrales del producto de dos orbitales atómicos centrados en \mathbf{R}_i , \mathbf{R}_j y un potencial esférico centrado en un tercer átomo. Son integrales de tres centros, cuyo cálculo es complicado.

Slater y Koster² propusieron un método para simplificar el cómputo de los elementos de matriz del Hamiltoniano, reemplazando las integrales por constantes ajustables y convirtiendo el cálculo exacto en un modelo parametrizado. Además, realizan ciertas aproximaciones para reducir el número de constantes. En primer lugar, consideran nulas todas las integrales que no involucran átomos dentro de un determinado radio de corte, que determina el número de vecinos que intervienen en el cálculo. Además, únicamente se tienen en cuenta los orbitales con energías cercanas a las bandas de interés, generalmente la de valencia y la de conducción. Por último, es

posible simplificar aún más el problema quedándonos sólo con los términos del Hamiltoniano centrados en \mathbf{R}_i o en \mathbf{R}_j , convirtiendo todas las integrales en integrales a dos centros.

De esta forma, pueden escribirse los elementos de matriz del Hamiltoniano del cristal en función de un conjunto de diez parámetros SK: $ss\sigma, sp\sigma, pp\sigma, pp\pi, sd\sigma, pd\sigma, pd\pi, dd\sigma, dd\pi$ y $dd\delta$, donde s, p, d indican los orbitales que aparecen en las integrales a dos centros y σ, π, δ el momento angular de ambos en la dirección del eje de unión. Utilizando resultados de cálculos de primeros principios para las bandas electrónicas en distintos puntos de simetría, se ajustan las bandas *TB* para obtener los parámetros anteriores. Este método produce resultados exactos en los puntos de simetría en los que se ha realizado el ajuste y permite interpolar para calcular las bandas en el resto de la zona de Brillouin.

A pesar de que, en su inicio, la finalidad de los modelos *TB* era describir las bandas de orbitales fuertemente localizados, como los *d* y *f*, han sido desarrolladas parametrizaciones que proporcionan resultados satisfactorios también en metales *sp*.

2.2.1 Parametrización de Papaconstantopoulos y modelo de Harrison

Existen en la literatura diversas parametrizaciones de dos y tres centros, ortogonales y no ortogonales. Las de dos centros son prácticas, ya que son independientes de la estructura cristalina y permiten la transferencia de parámetros entre distintas estructuras, aunque las de tres centros son más exactas. Asimismo, un modelo no ortogonal es más preciso que uno ortogonal, puesto que contiene el doble de parámetros, pero la simplicidad de este último resulta ventajosa. Una de las parametrizaciones más populares es la de Papaconstantopoulos³, que realizó ajustes para 53 elementos, recogidos en su libro *Handbook of the Band Structure of Elemental Solids*, empleando cálculos de ondas planas de primeros principios (*APW*). El mecanismo habitual consiste en minimizar la diferencia de autovalores $\delta\epsilon_i(\mathbf{k})$ entre ambos métodos mediante un algoritmo de mínimos cuadrados para un gran número de puntos \mathbf{k} .

Puesto que estos parámetros han sido obtenidos para la constante de red de volumen y la parametrización no contiene ninguna dependencia con la distancia, los parámetros son diferentes si se trata de primeros vecinos, segundos o terceros. Por otro lado, si se desea analizar un sistema diferente al del ajuste, con distinta distancia interatómica o con desorden estructural, es necesario introducir de alguna manera la dependencia espacial. Harrison⁴ propuso unas leyes de escala para el cociente de la distancia interatómica y la de equilibrio, donde el exponente depende de los orbitales involucrados. Así, para el parámetro $ab\mu$, representando a, b los orbitales y μ el enlace, tenemos una corrección:

$$ab\mu \rightarrow ab\mu \cdot \left(\frac{r_0}{r} \right)^X, \quad X = m_a + m_b + 1 \quad (2.5)$$

siendo m_a la tercera componente del momento angular del orbital a .

Un modelo tan sencillo resulta fiable en geometrías de volumen que sólo difieren ligeramente de las empleadas al realizar el ajuste. En sistemas con distinto entorno atómico, como superficies, contactos atómicos o vacantes, nada garantiza que esta parametrización describa adecuadamente la estructura electrónica. No obstante, Sawaya *et al.*⁵ demostraron que, incluso en estas condiciones, la parametrización de Papaconstantopoulos resulta apropiada, siempre que los niveles atómicos sean corregidos para dar cuenta de la nueva configuración estructural. Para ello se computan las cargas del sistema y se retocan las energías de sitio, imponiendo neutralidad de carga en un proceso autoconsistente. Anteriormente había sido señalada la importancia de la autoconsistencia en el cálculo de la conductancia en sistemas de baja dimensionalidad^{6,7,8,9}. Sawaya *et al.* compararon las densidades de estados de superficies de paladio, obtenidas mediante un método *ab initio* “muffin – tin” y un modelo *TB* autoconsistente y observaron que, para conseguir un buen acuerdo, es imprescindible la neutralidad de carga, no sólo por átomo, sino por orbital, de forma que se eviten las redistribuciones de carga entre las bandas *sp* y *d*.

Hemos empleado esta parametrización en el cálculo de canales en contactos atómicos de plomo, aluminio y oro, así como al generar las superficies decimadas de oro, platino e iridio en nuestro análisis de las oscilaciones de conductancia. En ambos estudios se ha combinado la parametrización con la autoconsistencia de carga global.

2.2.2 Parametrización NRL – TB

A mediados de los años noventa, Cohen *et al.*¹⁰ desarrollaron un método para obtener parámetros SK dependientes de la distancia y del entorno atómico. En la teoría del funcional de la densidad (*DFT*) la energía total puede escribirse como:

$$E[n(\mathbf{r})] = \sum_{ocup} \varepsilon_i + F[n(\mathbf{r})] \quad (2.6)$$

siendo el primer término la energía procedente de las bandas ocupadas y el segundo un funcional que contiene las demás contribuciones. Cohen *et al.* introducen un corrimiento en las bandas, de modo que la energía total contenga únicamente la suma de autovalores:

$$E[n(\mathbf{r})] = \sum_{ocup} \varepsilon'_i \quad (2.7)$$

con $\varepsilon'_i = \varepsilon_i + F[n(\mathbf{r})]/N_e$, siendo N_e el número de electrones del sistema.

La novedad consiste en ajustar no sólo las bandas electrónicas, sino también la energía total. Efectúan un muestreo de bandas y energías totales de primeros principios para distintas estructuras cristalinas y diversos volúmenes y buscan el conjunto de parámetros necesarios para generar Hamiltonianos que reproduzcan esos resultados. Para ello utilizan un Hamiltoniano SK no ortogonal de dos centros, para cuyos parámetros presuponen la siguiente dependencia espacial¹¹.

Las energías de sitio son diagonales y sensibles al entorno y vienen dadas por:

$$h_{il} = a_l + b_l \rho_i^{2/3} + c_l \rho_i^{4/3} + d_l \rho_i^2 \quad (2.8)$$

donde i denota átomos y l orbitales s, p, d y se ha definido una “densidad” atómica, ρ :

$$\rho_i = \sum_j \exp(-\lambda^2 R_{ij}) F(R_{ij}) \quad (2.9)$$

La suma se extiende a los átomos j cuya distancia R_{ij} al átomo i quede dentro de un radio de corte, R_c y $F(R)$ es una función de corte:

$$F(R) = \frac{\theta(R_c - R)}{1 + \exp((R_c - R)/l + 5)} \quad (2.10)$$

Los *hoppings* dependen sólo de los orbitales involucrados y de la distancia y se modelan como el producto de un polinomio y una exponencial:

$$H_{ll'\mu} = (e_{ll'\mu} + f_{ll'\mu} R + g_{ll'\mu} R^2) \exp(-h_{ll'\mu}^2 R) F(R) \quad (2.11)$$

donde l etiqueta orbitales, μ el enlace (σ, π o δ) y $H_{ll'\mu}$ son los diez parámetros independientes SK.

Puesto que es una parametrización no ortogonal, deben definirse además unos solapes. La expresión para el solape entre dos orbitales separados una distancia R es similar a la de los *hoppings*:

$$S_{ll'\mu} = (\delta_{ll'} + p_{ll'\mu} R + q_{ll'\mu} R^2 + r_{ll'\mu} R^3) \exp(-s_{ll'\mu}^2 R) F(R) \quad (2.12)$$

Es necesario imponer unas condiciones sobre los solapes, sin el cumplimiento de las cuales podemos degenerar en resultados no físicos.

$$|S_{ll'\mu}(R)| < 1 \text{ para } R > 0 \text{ y } S_{ll'\mu}(0) = \delta_{ll'} \quad (2.13)$$

La forma funcional del solape garantiza que se verifique la segunda; no así la primera, que podría no cumplirse debido a que los parámetros han sido determinados a partir de un conjunto discreto de datos. Pese a ello, no suelen aparecer problemas mientras nos mantengamos dentro del rango de ajuste.

Este método ha demostrado que ofrece excelentes resultados para diferencias de energías estructurales, constantes elásticas, frecuencias fonónicas, energías de formación de vacantes y energías superficiales en metales nobles y de transición¹². Puede ser implementado, además, en simulaciones de dinámica molecular¹³. Los autores han realizado cálculos en silicio¹⁴ y oro¹⁵, utilizando sólo el punto Γ de la celda de Brillouin. Esta aproximación acelera el cálculo considerablemente y es muy buena para no metales, pero incluso para metales produce resultados con un margen de error del 10%.

En la última parte de la tesis, dedicada a simulaciones de dinámica molecular y cálculos de los modos de vibración de cadenas atómicas, hemos utilizado la parametrización *NRL - TB*, limitando el muestreo al punto Γ y aprovechando el

potencial de este método TB , que resulta rápido y eficaz.

2.3 Cálculo de propiedades electrónicas de equilibrio

2.3.1 Funciones de Green

Una vez en posesión de un modelo que nos permita describir matemáticamente nuestro sistema, empleamos el formalismo de Keldysh¹⁶ para obtener las propiedades electrónicas y de transporte. En el Apéndice A se incluye una breve descripción del formalismo. Ahora comentaremos únicamente algunas aplicaciones concretas.

En primer lugar, necesitamos obtener las funciones de Green de los sistemas desacoplados. En lo sucesivo supondremos que trabajamos en una base ortogonal. En el Capítulo 6 veremos cómo se modifican los resultados al pasar a una base no ortogonal. A partir del Hamiltoniano, podemos calcular las funciones de Green retardada y avanzada de los sistemas aislados, haciendo uso de la definición formal (A.2) para la función de Green monoeléctronica:

$$\mathbf{g}^{r,a}(E) = [(E \pm i\eta)\mathbf{I} - \mathbf{H}]^{-1}$$

siendo η un infinitésimo de energía.

Este formalismo permite considerar la región central del contacto como el sistema aislado inicial e introducir el acoplamiento con los electrodos como una perturbación. Las funciones de Green de los electrodos, por otro lado, las calculamos de manera recursiva, mediante técnicas de decimación estándar¹⁷ o simulándolas por redes de Bethe.

Aplicando la ecuación de Dyson (A.10), tenemos:

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_{LC} &= \mathbf{g}_{LL} \mathbf{V}_{LC} \mathbf{G}_{CC}, \quad \mathbf{G}_{RC} = \mathbf{g}_{RR} \mathbf{V}_{RC} \mathbf{G}_{CC} \\ \mathbf{G}_{CC} &= \mathbf{g}_{CC} + \mathbf{g}_{CC} \mathbf{V}_{CL} \mathbf{G}_{LC} + \mathbf{g}_{CC} \mathbf{V}_{CR} \mathbf{G}_{RC} \end{aligned} \quad (2.14)$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones (2.14) para \mathbf{G}_{CC} , obtenemos la expresión que utilizaremos habitualmente para la función de Green de la zona central:

$$\mathbf{G}_{CC}^{r,a}(E) = [(E \pm i\eta)\mathbf{I} - \mathbf{H}_{CC} - \mathbf{\Sigma}_L^{r,a}(E) - \mathbf{\Sigma}_R^{r,a}(E)]^{-1} \quad (2.15)$$

donde se han introducido las autoenergías $\mathbf{\Sigma}_\alpha^{r,a} = \mathbf{V}_{C\alpha} \mathbf{g}_{\alpha\alpha}^{r,a} \mathbf{V}_{\alpha C}$, que contienen el efecto del acoplamiento con los electrodos, y $\alpha = L, R$. En este caso, donde la perturbación es la conexión con los electrodos, \mathbf{V} es simplemente la matriz de hoppings entre la región central y el electrodo. En general, representaremos las funciones de Green no perturbadas con minúsculas y las perturbadas con mayúsculas, salvo que se indique otra cosa.

A pesar de que en ciertas condiciones es posible escribir en buena aproximación las autoenergías como una constante imaginaria, en general son magnitudes complejas dependientes de la energía a través de la función de Green del electrodo aislado, $g_{\alpha\alpha}$. Así, la parte real de la autoenergía contribuye a desplazar los niveles atómicos de la zona central, mientras que la parte imaginaria les proporciona una anchura.

El concepto de autoenergía resulta extremadamente útil para calcular las funciones de Green de sistemas como los que nos interesan, puesto que permiten escribir la función de Green del contacto en términos de las de los electrodos desacoplados. El cálculo de las funciones de Green de la red de Bethe y de la cadena infinita, a las que nos referiremos a lo largo de la memoria, servirá para ilustrar esta idea.

La red de Bethe es una red donde cada átomo está conectado a z vecinos, siendo z el número de coordinación, de tal manera que entre dos puntos cualesquiera existe un único camino posible.

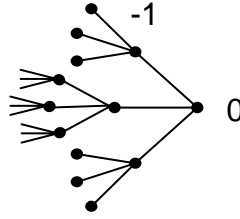


Figura 2. Dibujo esquemático de una red de Bethe de coordinación $z = 3$. Se ha etiquetado el átomo de la capa más externa como 0 y los de la capa siguiente como -1. Supondremos que los átomos tienen energías de sitio ε_0 y *hoppings* t a primeros vecinos.

Por sus propiedades recursivas, esta red resulta muy cómoda para generar el volumen en cálculos que no requieran mucha minuciosidad a la hora de simular los electrodos. Si consideramos el átomo 0 como inicialmente aislado y lo conectamos con los z átomos de la capa -1, podemos escribir su función de Green final como:

$$G_{00}(E) = g_B(E) = \frac{1}{E - \varepsilon_0 - zt^2 g_B(E)} \quad (2.16)$$

siendo g_B la función de Green de la red de Bethe. Resolviendo la ecuación, obtenemos:

$$g_B^{r,a}(E) = \frac{1}{\sqrt{zt}} \left(\frac{E - \varepsilon_0}{2\sqrt{zt}} \mp i \sqrt{1 - \left(\frac{E - \varepsilon_0}{2\sqrt{zt}} \right)^2} \right) \quad (2.17)$$

donde nos hemos restringido a la zona de energías dentro de la banda de la cadena $(|E| < 2\sqrt{z}|t|)$.

En el caso de coordinación 1, la red de Bethe se reduce a una cadena semi – infinita, con función de Green:

$$g_{semi}^{r,a}(E) = \frac{1}{t} \left(\frac{E - \varepsilon_0}{2t} \mp i \sqrt{1 - \left(\frac{E - \varepsilon_0}{2t} \right)^2} \right) \quad (2.18)$$

A pesar de su simplicidad, las redes de Bethe resultan adecuadas para simular la región de transición entre el sistema atómico y el volumen en cálculos que no requieren una descripción detallada de los electrodos. No obstante, existen fenómenos sutiles, como las oscilaciones de paridad, que hacen imprescindible un tratamiento más preciso de los electrodos. En estos casos podemos emplear técnicas numéricas de decimación, en las que, aprovechando la periodicidad de la estructura, se proyecta el efecto del volumen en la capa superficial de forma recursiva, construyendo un Hamiltoniano efectivo correspondiente al sistema semi – infinito.

2.3.2 Neutralidad de carga

Una vez obtenidas las funciones de Green de nuestro sistema, podemos empezar a calcular las propiedades electrónicas y de transporte. Siguiendo la expresión (A.6), la densidad de estados local la obtenemos a partir de la parte imaginaria de la función de Green:

$$\rho_i(E) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im } G_{ii}^{r,a}(E) \quad (2.19)$$

e integramos numéricamente para calcular las cargas. Para ello convertimos la integral en una suma de muchos elementos suficientemente pequeños:

$$\int dx f(x) = \sum_{i=1}^{N_x} \Delta x f(x_i) \quad (2.20)$$

El tamaño del elemento diferencial Δx ha de ser del mismo orden que la parte imaginaria, η , que le añadimos a la energía. Ésta debe ser lo bastante grande para ensanchar los picos de la densidad de estados, de modo que podamos integrarlos sin dificultad, pero suficientemente pequeña para que no se redondeen excesivamente, dando lugar a resultados artificiales. Asimismo, conviene asegurarse de que el límite inferior del intervalo de integración es apropiado para el η que estamos usando.

Como hemos comentado, es necesario imponer neutralidad local de carga en el sistema para que la parametrización sea lo más consistente posible con la geometría particular del problema. Para ello, calculamos la desviación de las cargas, δn_i , respecto de las de referencia, n_i^0 , obtenidas mediante cálculos *ab initio* y desplazamos las energías de sitio en proporción, con un parámetro de proporcionalidad, xx , controlable), hasta que la desviación sea menor que el parámetro de tolerancia impuesto, δ_{max} .

Dependiendo del análisis que se quiera realizar y de la información disponible, exigiremos neutralidad total o por orbital. En algunos casos será suficiente con la primera, dependiendo del grado de transferencia de carga entre orbitales y de su efecto sobre la propiedad de transporte estudiada. En otros, no obstante, veremos que es imprescindible fijar la carga por orbital, impidiendo redistribuciones internas con

consecuencias sobre la conductancia y los canales de transmisión.

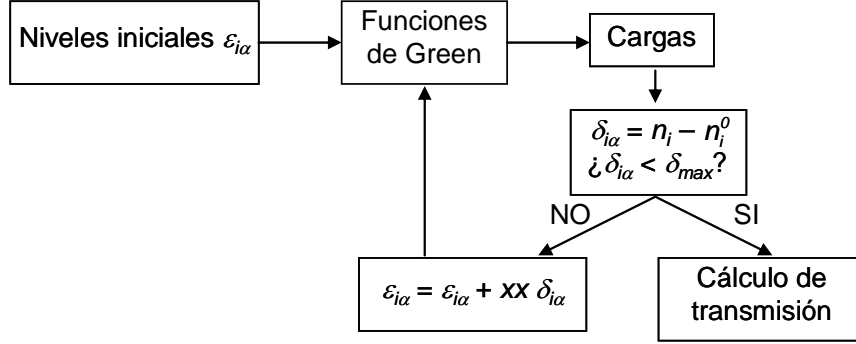


Figura 3. Esquema del proceso de cálculo autoconsistente de cargas. Las energías de sitio se corrigen hasta que las cargas del sistema coinciden con las de referencia

2.4 Cálculo de las propiedades de transporte

A continuación discutiremos cómo aplicar el formalismo de funciones de Green de no equilibrio a problemas de transporte, donde despliega toda su potencia, puesto que permite describir el transporte a una situación general en presencia de interacciones.

Como de costumbre, escribiremos el Hamiltoniano de nuestro sistema en una base discreta TB , con un orbital por sitio y *hopping* a primeros vecinos, t_0 :

$$\mathbf{H} = \sum_i \varepsilon_0 \mathbf{c}_i^+ \mathbf{c}_i + t_0 \sum_i (\mathbf{c}_i^+ \mathbf{c}_{i+1} + \mathbf{c}_{i+1}^+ \mathbf{c}_i) \quad (2.21)$$

La ecuación de continuidad entre dos puntos 1 y 2 del sistema viene dada por:

$$\mathbf{I}_1 - \mathbf{I}_2 = \frac{\partial \mathbf{p}_k}{\partial t} \quad (2.22)$$

siendo k un punto entre 1 y 2 y \mathbf{p}_k el operador de carga ($\mathbf{p}_k = -e \mathbf{c}_k^+ \mathbf{c}_k$), que satisface la ecuación de movimiento:

$$\frac{\partial \mathbf{p}_k}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\mathbf{p}_k, \mathbf{H}] \quad (2.23)$$

Calculando el conmutador y sustituyendo en la ecuación de continuidad (2.22), se obtiene la siguiente expresión para la corriente entre los sitios k y $k+1$:

$$\mathbf{I}(t) = i \frac{e}{\hbar} t_0 [\mathbf{c}_k^+(t) \mathbf{c}_{k+1}(t) - \mathbf{c}_{k+1}^+(t) \mathbf{c}_k(t)] \quad (2.24)$$

que puede generalizarse fácilmente al caso tridimensional, evaluando la corriente entre dos superficies 1 y 2:

$$\mathbf{I}(t) = i \frac{e}{\hbar} \sum_{\substack{i \in 1 \\ j \in 2}} t_{ij} \left[\mathbf{c}_i^+(t) \mathbf{c}_j(t) - \mathbf{c}_j^+(t) \mathbf{c}_i(t) \right] \quad (2.25)$$

Hasta el momento no hemos tenido en cuenta el espín electrónico. En lo sucesivo supondremos que existe degeneración de espín, por lo que debemos incluir un 2 en la expresión de la corriente.

Si calculamos el promedio temporal de la corriente (2.25), veremos que podemos expresarlo en términos de las funciones de Green:

$$\langle \mathbf{I}(t) \rangle = i \frac{2e}{\hbar} \sum_{\substack{i \in 1 \\ j \in 2}} t_{ij} \left[\langle \mathbf{c}_i^+(t) \mathbf{c}_j(t) \rangle - \langle \mathbf{c}_j^+(t) \mathbf{c}_i(t) \rangle \right] \quad (2.26)$$

En efecto, introduciendo la definición (A.33) para G^{+-} , obtenemos:

$$\langle \mathbf{I}(t) \rangle = \frac{2e}{\hbar} \sum_{\substack{i \in 1 \\ j \in 2}} t_{ij} \left[G_{ji}^{+-}(t, t) - G_{ij}^{+-}(t, t) \right] \quad (2.27)$$

Cuando la situación es estacionaria las funciones de Green dependen sólo de la diferencia de argumentos temporales y podemos escribir:

$$\langle \mathbf{I}(t) \rangle = \frac{2e}{\hbar} \sum_{\substack{i \in 1 \\ j \in 2}} t_{ij} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dE}{2\pi} \left[G_{ji}^{+-}(E) - G_{ij}^{+-}(E) \right] \quad (2.28)$$

El resto de la sección será dedicado a calcular la corriente en algunos casos concretos, a los que haremos referencia en mayor o menor medida a lo largo de la memoria. Salvo que se indique lo contrario, supondremos un orbital por sitio para facilitar el desarrollo.

2.4.1 Corriente a través de un sistema sin interacción

Comenzaremos calculando la expresión de la corriente a través de un sistema atómico arbitrario en el que no existe interacción y cuyo Hamiltoniano podemos escribir como:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_L + \mathbf{H}_R + \mathbf{H}_C + \mathbf{T}_{L1} + \mathbf{T}_{NR} \quad (2.29)$$

siendo \mathbf{H}_i los Hamiltonianos de las regiones L , C , R desacopladas y \mathbf{T}_L , \mathbf{T}_R los términos de acoplamiento del sistema central con los electrodos.

En este caso la transmisión se lleva a cabo a través de varios canales, puesto que se tienen varios átomos en la sección mínima del contacto, pero el desarrollo es análogo para un contacto monoatómico con varios orbitales por sitio.

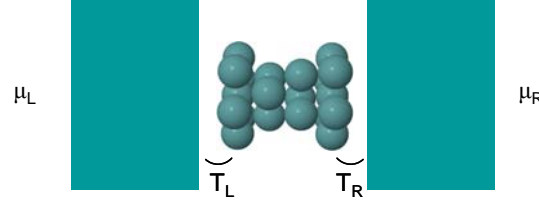


Figura 4. Sistema atómico de geometría arbitraria conectado a dos electrodos L, R mediante matrices de hoppings \mathbf{T}_L y \mathbf{T}_R , respectivamente. La diferencia entre los potenciales químicos es $\mu_L - \mu_R = eV$.

Podemos evaluar la corriente en cualquier parte del sistema; lo hacemos entre el electrodo izquierdo y los átomos del centro en contacto con él. La expresión (2.28) se escribe, para esta situación:

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \operatorname{Tr} [\mathbf{G}_{CL}^{+-}(E) \mathbf{T}_L - \mathbf{T}_L \mathbf{G}_{LC}^{+-}(E)] \quad (2.30)$$

Empleando la ecuación de Dyson, escribimos las funciones de Green en términos de las de los electrodos y de $\mathbf{G}_{CC}^{r,a}$:

$$\begin{aligned} \operatorname{Tr} [\mathbf{G}_{CL}^{+-} \mathbf{T}_L - \mathbf{T}_L \mathbf{G}_{LC}^{+-}] &= 4(f_L - f_R) \operatorname{Tr} [\mathbf{T}_L \operatorname{Im} \mathbf{g}_L^a \mathbf{T}_L \mathbf{G}_{CC}^r \mathbf{T}_R \operatorname{Im} \mathbf{g}_R^a \mathbf{T}_R \mathbf{G}_{CC}^a] = \\ &= 4(f_L - f_R) \operatorname{Tr} [\mathbf{\Gamma}_L \mathbf{G}_{CC}^r \mathbf{\Gamma}_R \mathbf{G}_{CC}^a] \end{aligned} \quad (2.31)$$

donde suponemos implícitos la dependencia en energías y el corrimiento de los potenciales químicos de los electrodos y hemos definido:

$$\begin{aligned} \mathbf{\Gamma}_L &= \mathbf{T}_L \operatorname{Im} \mathbf{g}_L^a \mathbf{T}_L \\ \mathbf{\Gamma}_R &= \mathbf{T}_R \operatorname{Im} \mathbf{g}_R^a \mathbf{T}_R \end{aligned} \quad (2.32)$$

Gracias a la propiedad cíclica de la traza, podemos escribir la transmisión de forma más simétrica:

$$T(E, V) = 4 \operatorname{Tr} [\mathbf{\Gamma}_R^{1/2} \mathbf{G}_{CC}^a \mathbf{\Gamma}_L^{1/2} \mathbf{T}_L \mathbf{G}_{CC}^r \mathbf{\Gamma}_R^{1/2}] = \operatorname{Tr} [\mathbf{t}^+ \mathbf{t}] \quad (2.33)$$

donde hemos definido una matriz de amplitud de transmisión, \mathbf{t} :

$$\mathbf{t} = 2 \mathbf{\Gamma}_L^{1/2} \mathbf{G}_{CC}^r \mathbf{\Gamma}_R^{1/2} \quad (2.34)$$

Por lo tanto, tenemos la expresión final para la corriente:

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE (f(E - \mu_L) - f(E - \mu_R)) \operatorname{Tr} [\mathbf{t}^+(E) \mathbf{t}(E)] \quad (2.35)$$

En el régimen lineal, cuando el voltaje es suficientemente pequeño para despreciar la dependencia en energías de las densidades de estados de los electrodos,

podemos suponer las funciones de Green de los electrodos constantes alrededor del nivel de Fermi y es una buena aproximación sustituirlas por su parte imaginaria. En este régimen la transmisión se hace independiente de la energía y del voltaje y podemos tomar $T(E, V) \approx T(E_F, 0)$. Con estas aproximaciones, la corriente a temperatura cero viene dada por:

$$I = \frac{2e}{h} T(E_F, 0) eV \quad (2.36)$$

y la conductancia es:

$$G = \frac{2e^2}{h} T(E_F, 0) = \frac{2e^2}{h} \text{Tr} [\mathbf{t}^\dagger(E_F) \mathbf{t}(E_F)] \quad (2.37)$$

A pesar de que, generalmente, \mathbf{t} no es una matriz cuadrada, sí lo es el producto $\mathbf{t}^\dagger \mathbf{t}$, con dimensión $(N_{orb} \cdot N_R) \times (N_{orb} \cdot N_R)$, siendo N_{orb} el número de orbitales que intervienen en el cálculo y N_R el número de átomos de la región central en contacto con el electrodo derecho. Al ser $\mathbf{t}^\dagger \mathbf{t}$ una matriz hermítica, puede ser diagonalizada y sus autovalores, τ_i , son reales y están acotados entre 0 y 1. Los autovectores se denominan autocanales y proporcionan información sobre la manera en que los orbitales se combinan para dar lugar a la transmisión.

Así, podemos expresar la conductancia como suma de los autovalores:

$$G = G_0 \sum_{i=1}^M \tau_i \quad (2.38)$$

donde $M = N_{orb} \cdot N_R$ es la dimensión de la matriz. En realidad, el número máximo de autocanales está limitado por el tamaño de la parte más estrecha del contacto, por lo que la mayoría de los autovalores serán 0.

El conjunto de autocanales contiene toda la información de transporte del contacto y es denominado en ocasiones *PIN CODE* del contacto. El número de canales abiertos y su distribución están determinados por la naturaleza química y la geometría del contacto.

Para el modelo sencillo de una cadena monoatómica con un orbital por sitio, es inmediato comprobar que la corriente se reduce a:

$$I = \frac{2e}{h} 4\pi^2 t_L^2 t_R^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left| G_{1N}^r(E) \right|^2 \rho_L(E - \mu_L) \rho_R(E - \mu_R) [f(E - \mu_L) - f(E - \mu_R)] \quad (2.39)$$

donde hemos expresado las funciones de Green de los electrodos en términos de densidades de estados. Y en el régimen lineal, a $T = 0$:

$$\tau = 4\pi^2 t_L^2 t_R^2 \left| G_{1N}^r(E_F) \right|^2 \rho_L(E_F) \rho_R(E_F) \quad (2.40)$$

Aproximando las funciones de Green de los electrodos por el valor de su parte imaginaria en el nivel de Fermi:

$$g_{\alpha\alpha}^{r,a} \approx \frac{\mp i}{W_\alpha}, \quad W_\alpha = \frac{1}{\pi \rho_\alpha(E_F)} \quad (2.41)$$

podemos escribir la transmisión de este sistema de forma compacta como:

$$\tau = \frac{4\beta}{(1+\beta)^2} \quad (2.42)$$

donde el parámetro β ha de definirse de manera distinta dependiendo de si el número de átomos de la cadena es par o impar:

$$\beta = \begin{cases} \frac{(t_R^2/W_R)}{(t_L^2/W_L)}, & N \text{ impar} \\ \frac{t^2 W_L W_R}{t_L^2 t_R^2}, & N \text{ par} \end{cases} \quad (2.43)$$

La condición para tener transmisión máxima ($\tau = 1$) es $\beta = 1$, que se verifica cuando se cumple:

$$\beta = \begin{cases} \frac{t_L^2}{W_L} = \frac{t_R^2}{W_R}, & N \text{ impar} \\ t^2 = \frac{t_L^2}{W_L} \cdot \frac{t_R^2}{W_R}, & N \text{ par} \end{cases} \quad (2.44)$$

En estas circunstancias la conductancia toma el valor del cuanto, G_0 . A pesar de la sencillez de este modelo, veremos más adelante que tiene cierta utilidad.

2.4.2 Corriente en un sistema con interacción

Hasta ahora nos hemos ceñido a situaciones en las que los electrones se transmiten elásticamente a través del contacto. En este último apartado veremos cómo generalizar la expresión de la corriente para poder incluir efectos inelásticos, como la interacción electrón – fonón o electrón – electrón.

Consideraremos un sistema como el de la Figura 4, donde inicialmente las regiones L , C y R se encuentran desacopladas y el acoplamiento se considera una perturbación. En este caso, existirá una segunda perturbación, que suponemos restringida a la zona central:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_L + \mathbf{H}_R + \mathbf{H}_C + \mathbf{V}_{LC} + \mathbf{V}_{CR} + \mathbf{V}_C \quad (2.45)$$

Conservamos la notación matricial para varios canales y tenemos una corriente como la de la expresión (2.30)¹⁸:

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \operatorname{Tr} \left[\mathbf{G}_{1L}^{+-}(E) \mathbf{T}_{L1} - \mathbf{T}_{1L} \mathbf{G}_{L1}^{+-}(E) \right]$$

Operando igual que antes, aplicamos la ecuación de Dyson para escribirla en la forma:

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \operatorname{Tr} \left[\mathbf{T}_{1L} \mathbf{g}_{LL}^{+-} \mathbf{T}_{L1} \mathbf{G}_{11}^{+-}(E) \mathbf{T}_{L1} - \mathbf{T}_{1L} \mathbf{g}_{LL}^{-+} \mathbf{T}_{L1} \mathbf{G}_{11}^{+-}(E) \right] \quad (2.46)$$

Al utilizar las ecuaciones de Dyson (A.41) y (A.42), debemos tener en cuenta que ahora existen autoenergías $\Sigma^{+-}, \Sigma^{a,r}$ no nulas, debidas a la interacción:

$$\mathbf{G}_{11}^{+-} = \mathbf{G}_{11}^r \mathbf{T}_{1L} \mathbf{g}_{LL}^{+-} \mathbf{T}_{L1} \mathbf{G}_{11}^a + \mathbf{G}_{1N}^r \mathbf{T}_{NR} \mathbf{g}_{RR}^{+-} \mathbf{T}_{RN} \mathbf{G}_{N1}^a - \left[\mathbf{G}^r \Sigma^{+-} \mathbf{G}^a \right]_{11} \quad (2.47)$$

$$\mathbf{G}_{11}^{-+} = \mathbf{G}_{11}^r \mathbf{T}_{1L} \mathbf{g}_{LL}^{-+} \mathbf{T}_{L1} \mathbf{G}_{11}^a + \mathbf{G}_{1N}^r \mathbf{T}_{NR} \mathbf{g}_{RR}^{-+} \mathbf{T}_{RN} \mathbf{G}_{N1}^a - \left[\mathbf{G}^r \Sigma^{-+} \mathbf{G}^a \right]_{11} \quad (2.48)$$

No nos ocuparemos en este capítulo de la forma de calcular las autoenergías de la interacción, que, para la interacción electrón – fonón, se trata en el Capítulo 5.

Podemos separar la corriente en dos partes: una con los términos proporcionales a la autoenergía Σ y otra que contenga el resto. Llamaremos a la primera *inelástica*, puesto que se anula cuando lo hace la interacción, y a la segunda, *elástica*.

La corriente elástica tiene la forma habitual

$$I^{el} = \frac{8e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \operatorname{Tr} \left[\Gamma_L \mathbf{G}_{1N}^r \Gamma_R \mathbf{G}_{N1}^a \right] (f_L - f_R) \quad (2.49)$$

con la salvedad de que las funciones de Green completas ahora contienen también la autoenergía de la interacción.

En cuanto a la parte inelástica, puede comprobarse que toma la expresión:

$$I^{in} = \frac{-4ie}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \operatorname{Tr} \left[\Gamma_L \sum_{i,j \in C} \left(f_L \mathbf{G}_{1i}^r \Sigma_{ij}^{-+} \mathbf{G}_{j1}^a - (f_L - 1) \mathbf{G}_{1i}^r \Sigma_{ij}^{+-} \mathbf{G}_{j1}^a \right) \right] \quad (2.50)$$

En el Capítulo 5, dedicado a los efectos inelásticos en la conductancia debido a la interacción electrón – fonón, analizaremos cómo calcular las autoenergías y estudiaremos el comportamiento de la corriente bajo distintos grados de aproximación.

-
- ¹ J. C. Cuevas, A. Levy Yeyati y A. Martín – Roderó, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1066 (1998).
- ² J. C. Slater y G. F. Koster, *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954).
- ³ D. A. Papaconstantopoulos, *Handbook of the Band Structure of Elemental Solids*, (Plenum Press, New York, 1986).
- ⁴ W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, (Freeman, San Francisco, 1980).
- ⁵ S. Sawaya, J. Goniakowski, C. Mottet, A. Saúl y G. Trégliá, *Phys. Rev. B* **56**, 12161 (1997).
- ⁶ R. Landauer, *Z. Phys. B* **68**, 217 (1987).
- ⁷ A. D. Stone y A. Szafer, *IBM J. Res. Dev.* **32**, 384 (1988).
- ⁸ M. Büttiker, *IBM J. Res. Dev.* **32**, 317 (1988).
- ⁹ A. Levy Yeyati, A. Martín – Roderó y F. Flores, *Phys. Rev. B* **56**, 10369 (1997).
- ¹⁰ R. E. Cohen, M. J. Mehl y D. A. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev. B* **50**, 14694 (1994).
- ¹¹ D. A. Papaconstantopoulos y M. J. Mehl, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R413 (2003).
- ¹² M. J. Mehl y D. A. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev. B* **54**, 4519 (1996).
- ¹³ <http://cst-www.nrl.navy.mil/~kirch/tbmd/>.
- ¹⁴ N. Bernstein, M. J. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos, N. I. Papanicolaou, M. Z. Bazant y E. Kaxiras, *Phys. Rev. B* **62**, 4477 (2000).
- ¹⁵ F. Kirchhoff, M. J. Mehl, N. I. Papanicolaou, D. A. Papaconstantopoulos y F. S. Khan, *Phys. Rev. B* **63**, 195101 (2001).
- ¹⁶ L. V. Keldysh, *Sov. Phys. JETP* **20**, 1018 (1965).
- ¹⁷ F. Guinea, C. Tejedor, F. Flores y E. Louis, *Phys. Rev. B* **28**, 4397 (1983).
- ¹⁸ C. Caroli, R. Combescot, P. Nozieres y D. Saint – James, *J. Phys. C : Solid State Phys.* **5**, 21 (1972).

3 Distribución de canales en contactos atómicos de oro, plomo y aluminio

En este capítulo analizamos la distribución de canales de conductancia para contactos de oro, plomo y aluminio de tamaño variable entre la escala atómica y mesoscópica, comparando los resultados del plomo con los obtenidos a partir de medidas experimentales de la estructura subgap. Investigaremos el efecto del desorden estructural y de la geometría del contacto, así como la evolución hacia el límite difusivo de los tres metales.

3.1 Introducción

En las condiciones típicas de los experimentos de transporte, a bajo voltaje y cuando la transmisión es constante en un entorno del nivel de Fermi, es una buena aproximación linealizar la corriente y expresar la conductancia como una suma de autovalores, como vimos en el Capítulo 2. Bajo estas aproximaciones, las propiedades de transporte electrónico de un conductor mesoscópico están completamente caracterizadas por el conjunto de coeficientes de transmisión $\{\tau_n\}$, que corresponde a los autocanales de la conductancia del sistema^{1,2} y es denominado en ocasiones *PIN CODE* del sistema.

Teóricamente, hemos visto cómo descomponer la transmisión en sus autocanales mediante la diagonalización de la matriz $\mathbf{t}^+\mathbf{t}$. Experimentalmente, no se puede obtener el conjunto $\{\tau_n\}$ de la conductancia, que únicamente ofrece información de la suma $\sum \tau_n$. No obstante, Scheer *et al.*³ demostraron que es posible utilizar la no linealidad de la estructura *subgap* de las curvas *IV* de contactos monoatómicos superconductores para extraer los canales de transmisión. La corriente total de un contacto superconductor puede escribirse como la suma de N curvas monocanal de transmisión τ_n , $I_0(\tau_n)$, cuya expresión ha sido determinada teóricamente⁴,

$$I(V) = \sum_{n=1}^N I_0(V, \tau_n) \quad (3.1)$$

donde $\{\tau_n\}$ son los coeficientes de transmisión del contacto en estado normal. Ajustando la curva teórica a la experimental, pueden determinarse el número de canales y sus transmisiones correspondientes.

El primer experimento se realizó para contactos de aluminio de $G < 4$ sometidos a un proceso de estiramiento. El estudio de la conductancia y de los canales en función de la elongación les hizo concluir a los autores que los canales son muy dependientes de la geometría del contacto y que, a pesar de lo que podría pensarse *a priori*, un cambio

abrupto en G no implica necesariamente la clausura o apertura de un canal, sino una redistribución de los existentes. A este experimento le siguieron algunos trabajos teóricos y nuevos experimentos en distintos metales (Pb, Nb y Au)^{5,6,7}. En el oro, al no ser superconductor, se hace necesario aprovechar el efecto de proximidad, mediante el cual un metal normal en contacto con electrodos superconductores adquiere a su vez propiedades superconductoras.

A continuación veremos las principales características de la distribución de canales que los autores de estos trabajos obtienen para contactos monoatómicos.

3.1.1 Contactos monoatómicos de Au, Pb y Al

En la Figura 1 se muestran los resultados del experimento original para contactos de aluminio fabricados mediante uniones de rotura controladas mecánicamente (MCBJ). El contacto se rompe a baja temperatura ($T < 1$ K) y en vacío criogénico. Volviendo a unir los electrodos se forma un nanocontacto que es sometido a un proceso de estiramiento que permite detenerse en cualquier momento para tomar una curva IV antes de proseguir. En la figura se muestra la evolución de la transmisión total y de sus canales para un contacto a $T = 30$ mK, así como el mínimo número de canales necesarios para un buen ajuste.

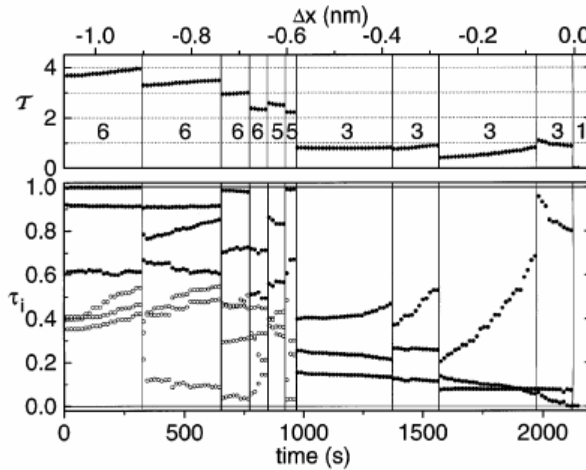


Figura 1. Transmisión total (panel superior) y descomposición en canales (panel inferior) en función del tiempo y de la separación entre electrodos en procesos de retracción de contactos de aluminio obtenidos mediante MCBJ a 30 mK. Se anota además el número mínimo de canales necesarios para un buen ajuste a la curva IV teórica en estado superconductor. $\Delta x > 0$ indica el régimen túnel.

Se observa que los saltos de conductancia, asociados a reordenamientos atómicos, van acompañados de una redistribución de canales. Vemos, además, que incluso para $G < G_0$ aparecen tres canales y sólo en régimen túnel ($\Delta x > 0$) puede describirse la transmisión total con un solo canal.

Desde el punto de vista teórico, Cuevas *et al.* emplearon un modelo TB para analizar contactos monoatómicos de aluminio, que permite explicar los resultados experimentales, relacionando los tres canales de transmisión con la estructura

electrónica del aluminio y la configuración electrónica en la parte más estrecha del contacto.

El estudio del oro fue acometido por Brandbyge *et al.* mediante simulaciones de dinámica molecular que reproducen el proceso experimental de estiramiento y durante las cuales son calculados la conductancia y los canales (Figura 2a). Observan que, para contactos grandes, si bien se aprecian algunos *plateaux* de conductancia, existe toda una colección de canales con transmisión parcial. No es hasta contactos con $G < 6 G_0$ cuando parece existir una cierta predisposición a los canales totalmente transmitidos. Al contrario que en el aluminio, en el último *plateau* el cuanto de conductancia se debe a un solo canal.

Este resultado se vio confirmado por los nuevos experimentos de Scheer *et al.* (Figura 2b), realizados en plomo, aluminio y oro, en combinación con cálculos teóricos de aluminio y plomo. Los contactos de plomo fueron fabricados con un *STM* a 1.5 K, mientras que los de aluminio y oro se obtuvieron mediante uniones de ruptura litográficas a temperaturas inferiores a 100 mK. Al igual que en el aluminio, los contactos monoatómicos de plomo, con $G \approx 2.5 G_0$, presentan tres canales de transmisión. Sin embargo, podemos apreciar diferencias entre los metales analizados. El plomo presenta *plateaux* con pendiente negativa y un decrecimiento casi constante entre 3 y 1 G_0 , donde generalmente se rompe. El aluminio tiene *plateaux* con pendiente positiva y se rompe para $G < G_0$. El oro, por último, posee *plateaux* peor definidos y una conductancia entre 0.3 y 0.8 G_0 antes de romperse.

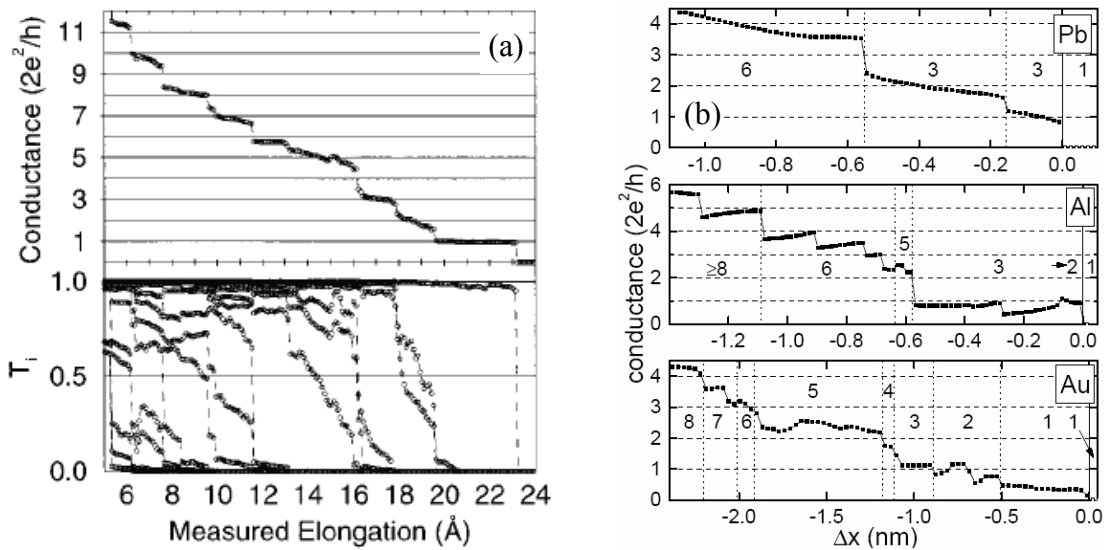


Figura 2. (a) Conductancia y distribución de canales calculados por Brandbyge *et al.* en simulaciones de dinámica molecular al estirar contactos de Au. (b) Conductancia experimental de contactos de Pb, Al y Au en función de la distancia de separación entre electrodos. Se indica el número de canales, obtenido a partir del ajuste de las curvas *IV* en cada punto.

Para contactos de un átomo de sección, la teoría predice, y el experimento parece corroborarlo, un número máximo de canales igual al de electrones de valencia del átomo central. Así, el aluminio y el plomo, de configuración electrónica sp^3 , poseerán un máximo de cuatro canales de transmisión, mientras que el oro, con una banda s

semillena, no podrá tener más que un canal. Una vez limitado el número máximo de canales, es la geometría del contacto la responsable de determinar la distribución final de transmisiones $\{\tau_n\}$ y el número de canales que permanecen cerrados.

3.1.2 Límite difusivo

Después de haber analizado el límite monoatómico, en el que la naturaleza química del metal y la geometría del contacto determinan las transmisiones de los canales, pasamos a describir el límite difusivo, en el que la identidad del metal particular se diluye para dar lugar a un comportamiento universal. Para longitudes mayores que ℓ y menores que la longitud de colisión inelástica entre electrones, tenemos el régimen difusivo. Aunque el *scattering* elástico provoca la aparición de canales con transmisión intermedia, la distribución de trasmisiones no es uniforme. En efecto, ha sido demostrado mediante teoría de matrices aleatorias que los coeficientes de transmisión obedecen una distribución de probabilidad bimodal^{8,9}:

$$P(T) = \left\langle \sum_n \delta(T - \tau_n) \right\rangle = \frac{\langle G \rangle}{2G_0} \frac{1}{T\sqrt{1-T}} \quad (3.2)$$

En la Figura 3 representamos los dos límites. Por un lado, el caso monoatómico, con pocos canales de conductancia y una distribución consistente en varias resonancias centradas en transmisiones determinadas por la estructura de bandas del metal y la geometría particular del contacto, que les confiere cierta anchura. Por el otro, el contacto difusivo, con gran número de canales que dan lugar a una distribución aproximadamente continua e independiente del metal.

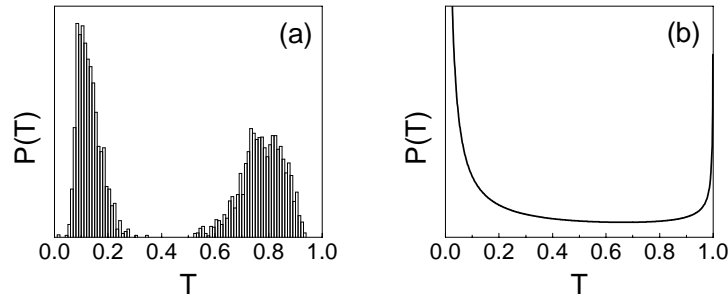


Figura 3. Representación de los dos límites cuyas distribuciones son bien conocidas: (a) el contacto monoatómico, en este caso de aluminio, tomado de la Ref. 6, y (b) el contacto difusivo, cuya función de distribución viene dada por la expresión (3.2).

En diversos experimentos se han obtenido evidencias de la distribución difusiva de manera indirecta^{10,11,12}, a partir de medidas del ruido de emisión (o *shot noise*), S_I . Mientras que en el límite de altas temperaturas ($eV \ll k_B T$) el ruido procede sobre todo de las fluctuaciones térmicas, al disminuir la temperatura ($eV \gg k_B T$) sigue existiendo cierto ruido intrínseco al transporte electrónico: el *shot noise*. Esta magnitud representa la fluctuación temporal de la corriente debido a la naturaleza discreta de la carga electrónica. En términos de los autocanales y a temperatura cero, viene dado por¹³:

$$S_I = \frac{4e^2}{h} \sum_{n=1}^N \tau_n (1 - \tau_n) eV \quad (3.3)$$

En el régimen de transmisiones bajas se recupera el límite Poisson, $S_{Poisson} = 2eI^{14,15}$. Observamos que para canales poco transmitidos ($\tau_n \ll 1$), se recupera el límite de Poisson en (3.3). Del mismo modo, se puede calcular el *shot noise* en otros regímenes. Así, si se realizan medidas del *shot noise* con la suficiente precisión, es posible asociarlo con el régimen adecuado, así como evaluar la evolución de S_I al variar el tamaño de la muestra.

El análisis de la estructura *subgap* puede proporcionar evidencias más directas sobre la distribución de canales de conductancia en el régimen difusivo.

3.1.3 Motivación

Como hemos visto, los contactos atómicos han sido profusamente investigados, teórica y experimentalmente. Sin embargo, en la mayoría de los casos, los análisis se concentran en contactos y cadenas monoatómicos^{6,7,16,17,18,19}, analizando el efecto de la geometría en los canales de transmisión y comparando los resultados para distintos metales. En el caso del oro, existen además trabajos dedicados a la evolución de la conductancia y de los canales en función del tamaño del contacto o de la configuración atómica^{20,21,22}.

La carencia de información en el rango comprendido entre los contactos monoatómicos y el límite difusivo ha motivado nuestro trabajo. Hemos querido analizar la distribución de canales en contactos mayores que un solo átomo, así como estudiar su evolución con el tamaño. Para comprobar en qué medida sigue siendo influyente la química del contacto, hemos investigado tres metales distintos: oro, aluminio y plomo, cuyos contactos monoatómicos han sido estudiados con anterioridad.

Hemos tenido en cuenta distintos factores (geometría, desorden estructural, tamaño, tipo de elemento) para comprobar en qué condiciones se alcanza el límite difusivo. Una parte fundamental de este estudio ha sido la posibilidad de trabajar en constante colaboración con miembros del Laboratorio de Bajas Temperaturas de la UAM, que han efectuado medidas paralelas de la distribución de transmisiones en contactos de plomo, mediante análisis de la estructura *subgap*, permitiendo la comparación directa de resultados teóricos y experimentales.

3.2 Método

3.2.1 Introducción

Cálculos anteriores para contactos monoatómicos han demostrado que el conjunto de canales para un elemento viene determinado en gran medida por su estructura de bandas. Resulta interesante investigar si sigue ocurriendo lo mismo en contactos de tamaño intermedio, mayores que un solo átomo pero menores o del orden del recorrido libre medio. Con este propósito hemos realizado cálculos para una serie de nanocontactos de geometría ideal.

Hemos analizado la evolución de las propiedades de transporte con el tamaño del contacto, empleando en nuestros cálculos estructuras modelo con un número creciente de átomos de sección. Asimismo, hemos comprobado en qué medida afecta la geometría del contacto a la distribución de canales, introduciendo cambios en las geometrías iniciales, variando el número de capas o la forma de acoplar con los electrodos. Con el fin de constatar la importancia de la naturaleza química del contacto, hemos comparado los resultados obtenidos para plomo, aluminio y oro. Por último, hemos estudiado el efecto de incluir desorden atómico en las estructuras ideales, generando abundantes configuraciones atómicas para promediar los resultados y hacer un tratamiento estadístico.

En el caso del plomo, hemos podido comparar nuestros resultados con los obtenidos experimentalmente por Riquelme *et al.*²³.

3.2.2 Modelo parametrizado

Hemos utilizado un modelo *TB* con una base que incluye orbitales atómicos *s*, *p* y *d* y una parametrización ortogonal que reproduce adecuadamente las principales características de la estructura de bandas de volumen²⁴.

Hemos considerado una serie de geometrías que veremos en lo sucesivo y consisten, básicamente, en varias capas crecidas en la dirección (111) de una red fcc, conformando la parte central de un contacto que puede ser cilíndrico o estrechado en el centro. En la zona más estrecha del contacto hemos variado la anchura entre 3 y 27 átomos de sección. El sistema central se conecta a los electrodos, que representamos por cristales semi – infinitos, modelados mediante redes de Bethe.

Al mismo tiempo que configuramos el sistema con el tamaño y la geometría que nos interesan, generamos también la siguiente capa natural a cada lado, que tomamos como la capa superficial de los electrodos. Con la parametrización que empleamos para el contacto formamos las matrices de *hoppings* entre el centro y los electrodos, $\mathbf{V}_{L,R}$. Como sólo estamos considerando *hopping* a primeros vecinos, estas matrices conectan las capas 1 y *N* del sistema central con las superficies *L* y *R*, respectivamente.

Como vimos en la Sección 2.3 (expresión (2.15)), podemos introducir el acoplamiento con los electrodos en la función de Green del sistema central a través de

las autoenergías, como una modificación, dependiente de la energía, de los niveles de las capas 1 y N . Para ello necesitamos la función de Green de los átomos vecinos situados en los electrodos, g_{res} , que viene dada por:

$$g_{res}(E) = \frac{1}{E - z t_{int}^2 g_B(E)} \quad (3.4)$$

donde z es el número de vecinos en la siguiente capa, t_{int} el *hopping* intermedio de acoplamiento y g_B la función de Green de la red de Bethe, dada por la expresión (2.17).

Los parámetros de las redes de Bethe son escogidos de modo que la anchura de banda $(-\sqrt{z}t_B, \sqrt{z}t_B)$ contenga el ancho de banda del metal analizado. Asimismo, el *hopping* intermedio entre la capa superficial y las redes de Bethe puede ajustarse para optimizar el acoplo con los electrodos.

Integrando la densidad de estados calculamos la carga de los átomos del contacto y movemos los niveles de forma autoconsistente hasta ajustar cada carga a la de volumen. Con los niveles definitivos, calculamos la conductancia del sistema en el régimen lineal, dada por la expresión (2.37), y diagonalizamos para obtener los autocanales de transmisión.

3.2.3 Desorden

Una vez calculados los sistemas ideales de forma autoconsistente, introducimos un desorden aleatorio en las posiciones atómicas, con un doble propósito. Por un lado, conseguimos sistemas más realistas, donde los átomos no están perfectamente colocados según una geometría impuesta. Por otro lado, podemos generar un gran número de configuraciones y hacer un tratamiento estadístico. De este modo, podemos minimizar en gran medida los efectos de la geometría particular en los resultados.

El desorden en las posiciones atómicas se refleja en una variación de los *hoppings* según una ley de escala, dada por la expresión (2.5). El grado de desorden lo caracterizamos como la desviación cuadrática media de la distancia de enlace respecto de la ideal, σ . Variando σ podemos analizar el efecto del desorden en la distribución de canales y comparar cada caso con los resultados experimentales.

Para cada configuración atómica generada de esta manera, imponemos neutralidad de carga, al igual que en el caso sin desorden. Para optimizar el tiempo de cálculo, tomamos como niveles diagonales iniciales los convergidos para la geometría ordenada. Conseguimos, así, la convergencia en menor número de iteraciones, aumentando la rapidez del cálculo de forma apreciable.

3.2.4 Distribución de canales

Podemos obtener una estimación de la distribución de canales $P(T)$, probabilidad de encontrar un canal con transmisión T , de la siguiente manera. Con los autovalores

$\{\tau_n\}$ calculados, construimos un histograma, dividiendo el eje de transmisiones en un número de particiones que dependerá de la cantidad de datos disponibles. Los canales son recogidos en la partición correspondiente a su τ y el resultado es normalizado dividiendo por el área del histograma. Debido a que existen muchos canales de transmisión cero, imponemos una cota mínima de 0.0005 para que no aparezcan en el histograma los de transmisión menor.

En el caso de un contacto balístico, la distribución de canales consistiría en dos funciones delta, centradas en $T = 0$ y $T = 1$. Para un contacto difusivo, por el contrario, obtendremos una probabilidad no despreciable de encontrar transmisiones intermedias.

A pesar de que las curvas de $P(T)$ son interesantes y pueden resultar orientativas, es difícil juzgar a simple vista el grado de similitud con la distribución difusiva, así como comparar cálculo y experimento. Para ello resulta conveniente utilizar la magnitud $Q(T)$, que puede entenderse como la contribución a la conductancia de todos los canales con $\tau < T$, pesados según su transmisión y se define como²⁵:

$$Q(T) = \frac{G_0}{\langle G \rangle} \int_0^T dT' P(T') T' \quad (3.5)$$

De esta forma, podemos comparar una función que se comporta bien, carece de singularidades y está normalizada por construcción; incluso los canales cerrados dejan de ser un problema, puesto que, al tener transmisión cero, su aportación a la integral es nula. En la Figura 4 se muestra la función $Q(T)$ correspondiente a la distribución difusiva, que viene dada por la expresión:

$$Q(T) = 1 - \sqrt{1 - T} \quad (3.6)$$

En el caso de un conductor balístico $Q(T)$ es nula para todo T , salvo para $T = 1$, con $Q(1) = 1$.

Numéricamente, obtenemos $Q(T)$ construyendo un histograma con particiones de tamaño $\Delta T = 0.005$. El número de casos en cada caja es multiplicado por el valor medio de T en ese intervalo y al producto se le suma el resultado obtenido de todas las particiones de menor T . El resultado final se normaliza dividiendo por $\Delta T \sum \tau_n$.

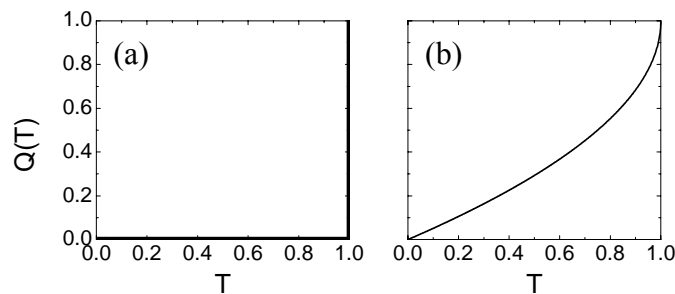


Figura 4. Función de distribución $Q(T)$ para un contacto (a) balístico y (b) difusivo, dada por la expresión (3.6).

3.3 Experimento

Utilizando una unión de rotura controlada mecánicamente²⁶, nuestros colaboradores fabrican nanocontactos de plomo con conductancias comprendidas entre 2 y 15 G_0 . Para ello pegan un hilo de plomo del 99.99% de pureza, previamente estrechado, sobre un sustrato flexible y lo rompen a 1.6 K con He como gas de intercambio, evitando así la oxidación de las superficies recién expuestas. El contacto puede formarse y romperse con una resolución de picómetros en el desplazamiento.

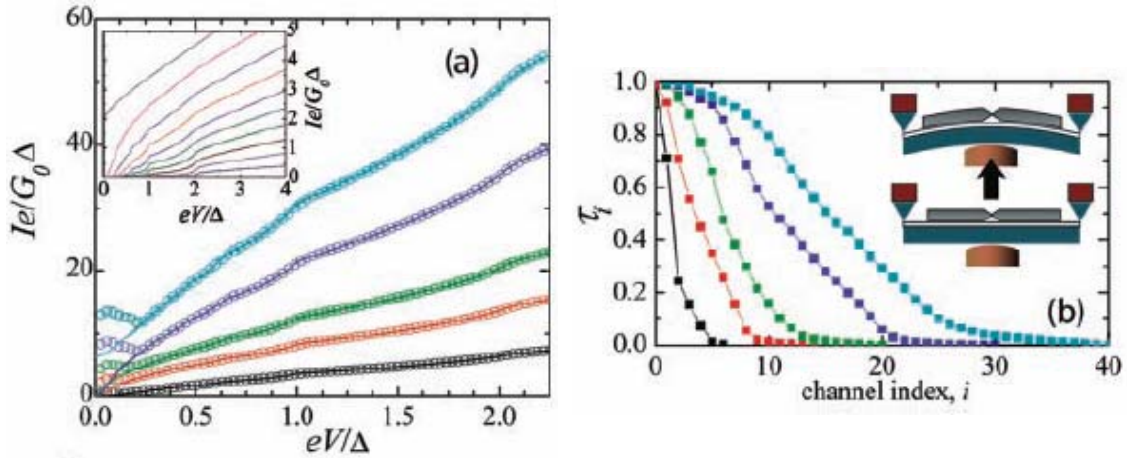


Figura 5. (a) Curvas IV experimentales (símbolos) en estado superconductor para contactos de plomo con $G = 2, 4, 6, 10$ y $15 G_0$ y sus ajustes (líneas). El valor del gap superconductor utilizado en el ajuste, $\Delta = 1.35$ meV, se obtiene de una curva IV en régimen túnel. Inserto: Conjunto de curvas teóricas monocanal empleadas en el proceso de ajuste. (b) Los conjuntos de $\{\tau_n\}$ resultantes del ajuste de las curvas del panel (a). Inserto: Representación esquemática de la técnica de MCBJ.

El método que emplean Riquelme *et al.* para obtener los canales de transmisión es análogo al que utilizaron Scheer *et al.* en contactos monoatómicos, aunque por tratarse de contactos mayores que un solo átomo, donde intervienen un gran número de canales, han desarrollado para el ajuste un algoritmo más rápido y eficaz. Comenzando con unos valores aleatorios para los τ_n , se calcula la desviación cuadrática media, χ^2 , respecto de la curva IV . Se lleva a cabo un muestreo aleatorio y se calcula en cada paso χ^2 , que se utiliza como criterio de convergencia. Los nuevos valores son aceptados si hacen menor χ^2 . No obstante, incluso para mayor χ^2 , existe la probabilidad de que sean aceptados, en función de un factor tipo Boltzmann, con una pseudotemperatura que disminuye suavemente. De este modo, se evita que el ajuste quede atrapado en un mínimo local. En cuanto a N , se toma lo suficientemente grande para que varios canales cerrados ($\tau < 0.01$) entren en el ajuste.

En la Figura 5a se muestran las curvas IV experimentales (símbolos) y sus ajustes teóricos (líneas) para diferentes contactos de plomo, con conductancias de 2, 4, 6, 10 y 15 G_0 . Estas curvas presentan estructura subarmónica en el gap para voltajes menores de $2\Delta/e$, debido a las reflexiones de Andreev múltiples. A voltajes pequeños aparece una contribución del pico de supercorriente, que no es tomada en cuenta en el ajuste. En el inserto se incluye una serie de curvas teóricas monocanal, empleadas en el ajuste y calculadas en la Ref. 6. En el panel (b) aparecen las transmisiones de los

canales resultantes del ajuste de las curvas de (a). En el inserto aparece una representación esquemática de la técnica de rotura controlada mecánicamente.

A partir de 20 realizaciones, se construye un histograma de $\Delta T = 0.01$ para obtener una estimación de $Q(T)$. Los valores de τ menores que T en todas las realizaciones de una conductancia dada son recopilados y sumados. El resultado se normaliza dividiendo por $\sum \tau_n$. En la Figura 6 se representan las curvas $Q(T)$ obtenidas para estos contactos, junto con la correspondiente a la distribución difusiva, que aparece en trazo discontinuo.

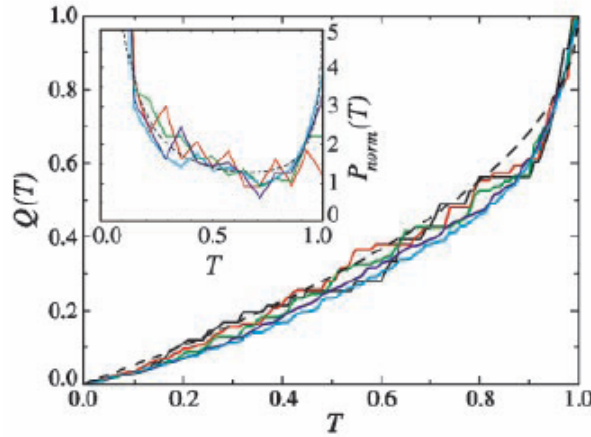


Figura 6. Estimación de $Q(T)$ para contactos con $G = 2, 4, 6, 10, 15 G_0$ (negro, rojo, verde, azul y azul claro, respectivamente). En trazo continuo aparece $Q(T)$ para la distribución difusiva. Inserto: $P(T)$ de los mismos casos.

Como vemos, la distribución no es apenas sensible al tamaño del contacto y es siempre muy similar a la difusiva, incluso para conductancias del orden de $2 G_0$. Teniendo en cuenta el pequeño tamaño de los contactos, con menos de 20 átomos de sección, este comportamiento es bastante inesperado. En el inserto aparecen las distribuciones de probabilidad $P(T)$ correspondientes a las mismas realizaciones.

Experimentalmente, es posible controlar en cierta medida el grado de desorden de los contactos fabricados con *STM* o *MCBJ*. Untiedt *et al.*²⁷ comprobaron que la manera de crear el contacto en metales dúctiles, como plomo, oro, aluminio y estaño, determina su forma y estructura. Así, los contactos creados mediante una única indentación suelen ser cilíndricos, cortos y desordenados (Figura 7a), mientras que los sometidos a repetidos estiramientos e indentaciones profundas, desarrollan una estructura bastante cristalina y son más largos y estrechados en su parte central (Figura 7b).

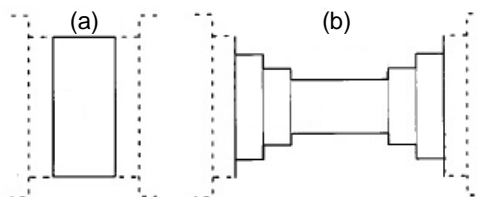


Figura 7. Modelos de contactos obtenidos (a) mediante una sola indentación y (b) después de una serie de indentaciones profundas y estiramientos.

El grado de desorden se estima en estos experimentos utilizando la técnica denominada *point – contact spectroscopy* (PCS). En contactos balísticos la fuente principal de *scattering* inelástico es la interacción con fonones, que puede detectarse a través de la derivada de la conductancia diferencial. Los autores de la Ref. 27 utilizan la función de Eliashberg, que, para la interacción electrón – fonón viene dada por:

$$\alpha^2 F_p = -\frac{3}{32\sqrt{2}} \frac{\hbar^{3/2} k_F^2}{4\pi^2 m} R^{3/2} \frac{d^2 I}{dV^2} \quad (3.7)$$

siendo R la resistencia diferencial (dV/dI) y m la masa del electrón.

A medida que aumenta el *scattering* elástico (debido a la presencia de impurezas o defectos), disminuye la amplitud de los picos inducidos por la interacción electrón – fonón, gracias a lo cual es posible distinguir contactos con mayor o menor desorden.

Siguiendo este procedimiento, Riquelme *et al.* producen dos series de contactos: ordenados y desordenados. Comparando los resultados de los dos conjuntos de contactos, observan diferencias en las distribuciones individuales de canales. Sin embargo, al hacer estadística para calcular la función de distribución, estas diferencias se atenúan hasta prácticamente desaparecer. En la Figura 8 se muestran los canales de una serie de contactos ordenados y desordenados con conductancias de 10 y 15 G_0 .

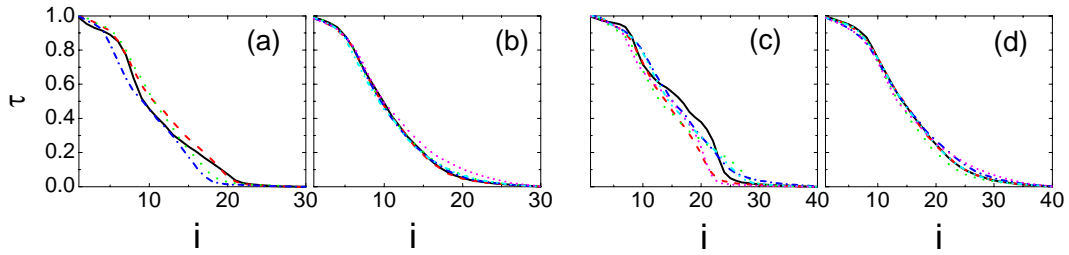


Figura 8. Canales de distintas realizaciones experimentales de contactos de plomo de conductancias 10 G_0 (a) ordenados y (b) desordenados y 15 G_0 (c) ordenados y (d) desordenados.

Como vemos, hay una gran dispersión en las curvas de contactos ordenados, mucho mayor que la de los desordenados. En principio, una serie de contactos con poco desorden estructural daría lugar a distribuciones de canales muy parecidas, siempre que tengan la misma geometría. Las diferencias que se encuentran entre las distintas realizaciones de contactos ordenados indican que existen variaciones en las geometrías de estos contactos. El desorden en los contactos contribuiría a hacerlos más difusivos, minimizando el efecto de la geometría particular en los canales. Del mismo modo, promediar sobre el conjunto de resultados para obtener la función $Q(T)$ tiende a suprimir los rasgos de las realizaciones individuales y a destacar las características intrínsecas del plomo. En consecuencia, las funciones de distribución de contactos ordenados y desordenados son similares a pesar las diferencias de los casos concretos.

Más adelante veremos cómo comparan las medidas experimentales con nuestros cálculos teóricos.

3.4 Contactos ordenados

3.4.1 DOS y transmisión

Comenzaremos analizando las propiedades electrónicas y de transporte de contactos ordenados de oro, plomo y aluminio. Para ello se han representado la densidad de estados y la transmisión total de contactos de cuatro capas, con una sección mínima de 18 átomos y la geometría denominada X18 en la Figura 10. La densidad de estados ha sido calculada en un átomo interior y descompuesta en las contribuciones de los orbitales s , p y d , que representamos en la Figura 9 en negro, rojo y verde, respectivamente.

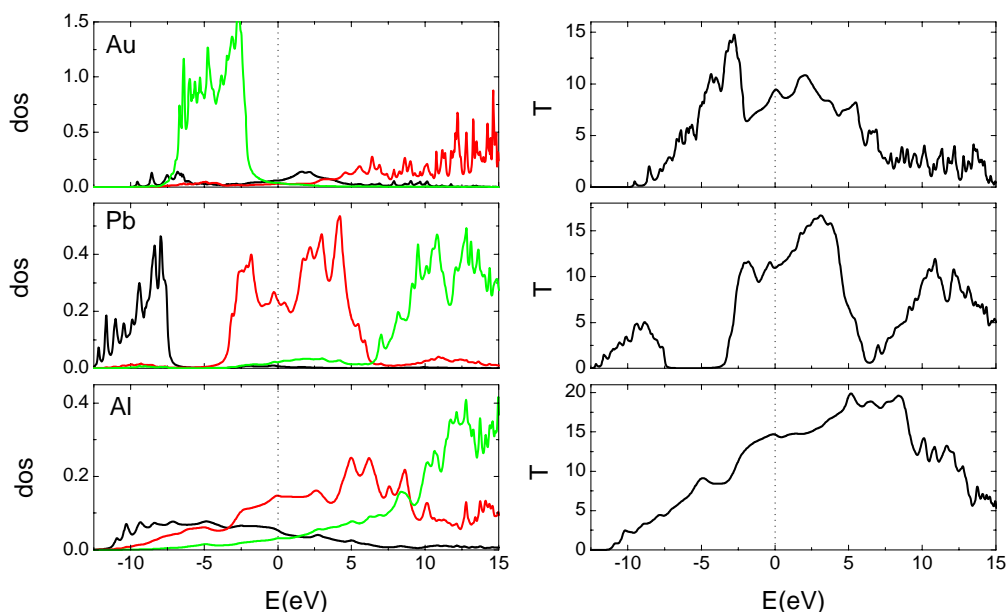


Figura 9. Densidad de estados local en un átomo interno, descompuesta en orbitales s , p y d (negro, rojo y verde, respectivamente) y transmisión total en función de la energía para contactos de oro, plomo y aluminio de 18 átomos de sección. El nivel de Fermi está situado en 0 y ha sido señalado mediante una línea discontinua.

En el oro encontramos las bandas $5d$ completamente llenas, salvo por una pequeña contribución en el nivel de Fermi (señalado con una línea discontinua). Las bandas $6p$, por el contrario, están casi vacías y el carácter s domina la transmisión al nivel de Fermi. En el plomo, las tres bandas aparecen muy separadas, lo que provoca la aparición de *gaps* en ciertas zonas de energías. En este caso la banda $6s$ está completamente ocupada y la $6d$ totalmente vacía, por lo que la contribución dominante es la de las bandas p parcialmente llenas. En el aluminio, como en el caso del oro, volvemos a recuperar una distribución continua. Este metal presenta unas densidades de estados bastante planas en torno al nivel de Fermi, lo que aparece reflejado también en su transmisión. A pesar de que la contribución que predomina es la de la banda $3p$, parcialmente ocupada, las bandas $3s$ y $3d$ tienen también un peso no despreciable en la densidad de estados y la transmisión al nivel de Fermi.

En la siguiente sección, analizaremos cómo dependen la transmisión de los distintos metales y su descomposición en canales con la geometría y con el tamaño del contacto.

3.4.2 Evolución con el tamaño

Hemos utilizado una serie de geometrías modelo con distinto número de átomos de sección para evaluar el efecto de la anchura del contacto en la distribución de canales. Todas las estructuras tienen cuatro capas y han sido etiquetadas según el número de átomos en la parte más estrecha del contacto. En la Figura 10 mostramos la vista lateral, la sección y la distribución de átomos por capa de las geometrías consideradas.


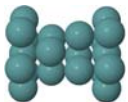

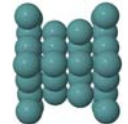
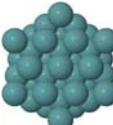
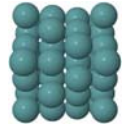
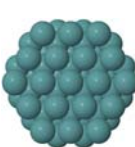

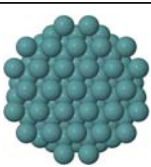

| | | | |
|-----|-------------|---|---|
| X3 | 7-3-3-7 |  |  |
| X6 | 13-6-6-13 |  |  |
| X12 | 13-12-12-13 |  |  |
| X18 | 19-18-18-19 |  |  |
| X27 | 31-27-27-31 |  |  |

Figura 10. Esquema de las geometrías modelo empleadas en el cálculo, etiquetadas según el número de átomos en la parte más estrecha. Aparecen el número de átomos en cada capa y las vistas frontal y lateral.

En la Figura 11 aparecen representadas las transmisiones de los canales, ordenadas de mayor a menor, para las geometrías ideales de 3, 6, 12, 18 y 27 átomos (en negro, rojo, verde, azul y azul claro, respectivamente) y los tres metales analizados. Se indica, además, la transmisión total del contacto. En el oro encontramos un número de canales muy parecido al número de átomos en la sección, aproximadamente 3, 6, 10, 17 y 23 a medida que aumenta el tamaño. Salvo en el contacto más pequeño, Au₃, existen bastantes canales con transmisión cercana a 1. En este sentido, el caso Au₃ puede parecer algo anómalo, pero es natural que los contactos más pequeños se vean más afectados por la geometría particular del modelo, como comprobaron Rego *et al.* al calcular la conductancia de distintas configuraciones atómicas de Au. Una de las

geometrías que probaron, que además consideraban la más probable conteniendo 3 átomos de sección en la dirección (111), coincide con nuestra estructura Au3. Aunque los autores no determinan la contribución de los canales por separado, la conductancia que obtienen ($\sim 2.6 G_0$) coincide exactamente con la nuestra. Para Au3 y Au6 obtenemos conductancias muy parecidas: 2.6 y 3.0 G_0 , respectivamente. Podemos comparar también con la simulación de dinámica molecular realizada por Brandbyge et al. para $G < 11$ (Figura 2a). Para conductancias cercanas a 10 G_0 encuentran ~ 15 canales, 6 con transmisiones muy cercanas a 1, 5 con $0.5 < \tau < 0.85$ y los 4 restantes con $\tau < 0.2$. Al disminuir la conductancia hasta $\sim 6.5 G_0$, el número de canales decrece hasta 9, 6 de ellos con $\tau > 0.85$ (4 con $\tau \sim 1$), uno con $\tau \sim 0.65$, otro con $\tau \sim 0.25$ y el último casi cerrado ($\tau < 0.05$). Para conductancias de 3 G_0 , comparables a nuestros contactos más pequeños, existen 4 canales, 3 muy abiertos ($\tau > 0.9$) y el último poco transmitido ($\tau \sim 0.1$). Tanto el número de canales como la distribución de canales están en buen acuerdo con nuestros resultados.

Dreher *et al.* han simulado el estiramiento de un contacto de oro con dinámica molecular, comparándolo con los resultados obtenidos en un experimento análogo. Una vez más, el número de canales coincide bastante bien con nuestros resultados: 8 para $G \sim 6.5 G_0$ y entre 3 y 5 (entre 4 y 6, experimentalmente) para $G \sim 2 - 3 G_0$. Sin embargo, en este caso aparecen varios canales con transmisiones parciales, lo que no concuerda con resultados anteriores ni con los nuestros. Más adelante veremos que este tipo de distribución se obtiene con nuestro modelo al incluir desorden en las posiciones atómicas.

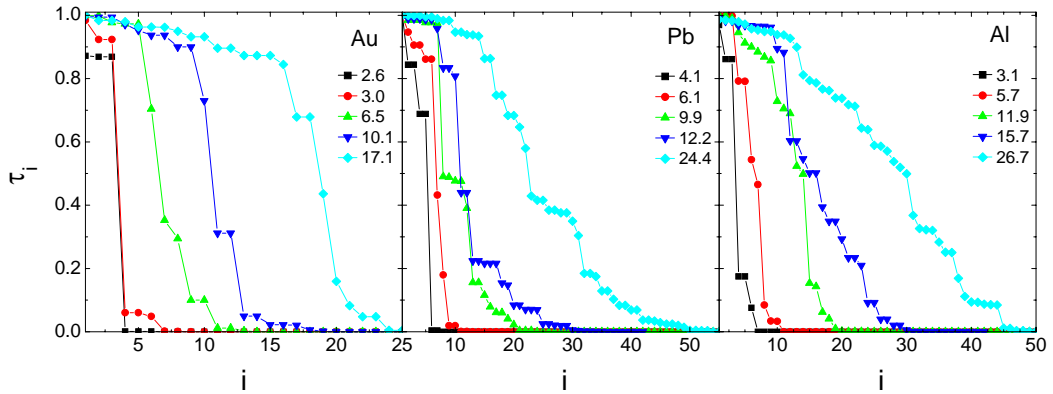


Figura 11. Distribuciones de canales ordenadas en el sentido de transmisiones decrecientes en contactos de 3, 6, 12, 18 y 27 átomos de sección (negro, rojo, verde, azul y azul claro, respectivamente) de Au, Pb y Al. Se incluye además el valor de la transmisión total en cada caso.

Para el aluminio y el plomo obtenemos en cada geometría un número de canales bastante parecido: 6, 10, 18, 29 y 44 para el primero y 5, 10, 20, 29 y 49 para el segundo. El número de canales con transmisión significativa en una geometría dada es siempre mayor para plomo y aluminio que para el oro. El número de canales determinado experimentalmente en contactos de aluminio era de 6 para $G \sim 3 G_0$ y mayor o igual que 8 para $G \sim 6 G_0$, que concuerda perfectamente con nuestros resultados. Un rasgo característico del plomo es la aparición de escalones, debido a la existencia de una serie de canales con transmisiones muy parecidas. El aluminio, por el contrario, posee una distribución más continua. En ambos casos la proporción de canales con transmisiones intermedias es mucho mayor que la que veíamos en el oro.

Podemos hacer una comparación numérica calculando el porcentaje de canales con $\tau \sim 1$ y $\tau \sim 0$, característicos de una distribución balística. Para ello contamos los canales con $\tau \geq 0.9$ ó $0 < \tau \leq 0.1$ en los tres contactos mayores de los tres metales. En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos:

| | Au (%) | Pb (%) | Al (%) |
|-----|--------|--------|--------|
| X12 | 75 | 49 | 60 |
| X18 | 85 | 52 | 59 |
| X27 | 65 | 41 | 53 |

Tabla 1. Porcentaje de canales con transmisiones mayores que 0.9 ó menores que 0.1 para los tres contactos mayores de Au, Pb y Al.

Como vemos, en todos los casos, el oro posee la mayor tendencia a concentrar sus canales en torno a $T = 0$ y $T = 1$. Con esta estimación no se pretende más que cuantificar de alguna manera lo que observamos en las curvas de la Figura 11. Las cotas de 0.1 y 0.9 parecen lo bastante restrictivas para no falsear el resultado, si bien permiten cierta dispersión. Modificarlas cambiaría los porcentajes calculados, pero las conclusiones son robustas cualitativamente.

Podemos representar la probabilidad integrada $Q(T)$ de los contactos de 27 átomos de sección ordenados (Figura 12) y llegaremos a la misma conclusión en cuanto a la proporción de canales con transmisiones parciales. A pesar de que el número de canales es demasiado pequeño para hacer estadística, por lo que aparecen una serie de escalones, ya se aprecian dos tendencias diferentes: un comportamiento más próximo a la distribución universal difusiva en el aluminio y el plomo y uno mucho más balístico en el caso del oro. En la sección 3.5 analizaremos cómo afecta el desorden a estas conclusiones.

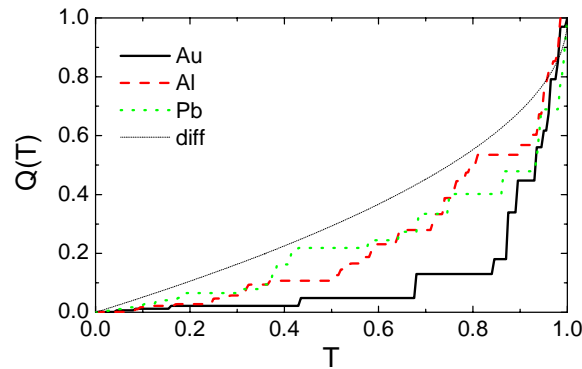


Figura 12. Función de distribución $Q(T)$ de los contactos de 27 átomos de sección de Au, Al y Pb. La distribución difusiva se incluye en trazo más fino como comparación.

3.4.3 Efecto de la geometría

En la Figura 13 mostramos resultados típicos para los canales de transmisión de distintas geometrías correspondientes a contactos de plomo y oro de tamaño intermedio. Las configuraciones atómicas aparecen representadas en los insertos y el número de

átomos por capa es a) 18-12-18, b) 18-12-12-18, c) 18-12-12-12-18 y d) 12-6-12. A pesar de que la estructura detallada de estas curvas es muy dependiente de la geometría específica, observamos que el contraste de comportamientos entre oro y plomo persiste. La tendencia del plomo a formar escalones en transmisiones intermedias y la del oro a tener gran número de canales con transmisiones cercanas a 1 y a 0 son independientes de la geometría, puesto que tienen origen en la estructura de bandas particular de cada metal.

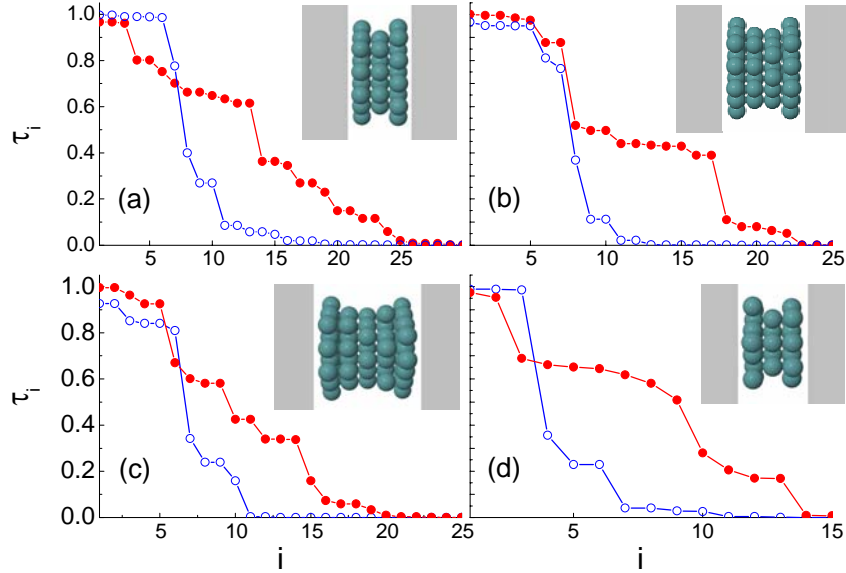


Figura 13. Canales de transmisión, numerados en el sentido de transmisiones decrecientes, para contactos de Au (azul) y Pb (rojo) con geometrías diversas, que se muestran en los insertos y con la siguiente disposición de átomos por capa: (a) 18-12-18, (b) 18-12-12-18, (c) 18-12-12-12-18 y (d) 12-6-12.

En el plomo observamos cómo disminuye la conductancia a medida que aumenta el número de capas en el contacto, de 12.3 a $9.5 G_0$, así como el número de canales, de 25 a 30. Lo mismo sucede para el oro, con una conductancia de $8.1 G_0$ en el contacto más corto y $6.2 G_0$ en el más largo, y un número de canales entre 16 y 11.

Aunque la distribución de transmisiones es muy dependiente de la geometría del contacto, vamos a comprobar que al introducir cierto desorden tiende a desaparecer todo rastro de la geometría particular.

3.5 Inclusión de desorden

Después de haber analizado los casos de geometría ideal, hemos investigado la influencia del desorden atómico en las distribuciones calculadas. En primer lugar, suponemos el desorden localizado en la región del contacto. Más adelante estudiaremos el efecto del desorden en los electrodos.

El desorden atómico introducido en las posiciones atómicas se traduce en una

variación de los *hoppings*. La magnitud del desorden la caracterizamos por la desviación cuadrática media, σ , de la longitud de enlace con respecto a la estructura ideal. A priori es difícil decidir el grado de desorden atómico que correspondería a una situación experimental. Por lo tanto, analizaremos primero el comportamiento del sistema al aumentar el desorden y, a tenor de los resultados y de la comparación con los experimentos, podemos estimar el rango de σ adecuado para describir una situación real.

Hemos considerado tres grados de desorden en nuestros cálculos: $\sigma = 0.05$, 0.1 y 0.2, que corresponden, respectivamente, a variaciones máximas de la distancia interatómica del 5, 10 y 20%. Para tener una imagen de la magnitud del desorden, en la Figura 14 se muestra un ejemplo de configuraciones obtenidas para una capa de 19 átomos para los σ considerados.



Figura 14. Configuraciones atómicas obtenidas en una capa de 19 átomos al introducir desorden aleatorio con $\sigma = 0.05$ (izda.), 0.1 (centro) y 0.2 (dcha.).

3.5.1 Distribución de canales

Para las geometrías de 3, 6, 12 y 18 átomos de sección calculamos la distribución de canales de cada configuración desordenada y hacemos un tratamiento estadístico.

En la Figura 15a aparecen los canales promediados sobre 80 contactos de Pb18 con los tres σ considerados. Al aumentar el desorden, el número de canales abiertos disminuye ligeramente y aumenta la desviación estándar, como es de esperar. Observamos además que las distribuciones de $\sigma = 0.05$ y 0.1 son bastante parecidas, salvo en el rango $\tau > 0.6$, mientras que el caso $\sigma = 0.2$ está claramente diferenciado. A pesar de que es conveniente calcular τ promedio para comparar los resultados con distinto desorden, es ilustrativo recuperar las distribuciones de algunos casos concretos y analizar las particularidades que se pierden al promediar. Así, en el panel (b) se representa τ_i para varias configuraciones y σ creciente de derecha a izquierda. Para distinguir mejor las curvas, han sido trasladadas rígidamente en función del desorden.

Podemos ver que las mayores diferencias entre $\sigma = 0.05$ y 0.1 aparecen en transmisiones intermedias, el rango en el que para $\sigma = 0.05$ encontramos menos canales, mientras que con más desorden la distribución es totalmente continua. Asimismo, se aprecian para $\sigma = 0.2$ distribuciones bastante diferentes unas de otras, que dan lugar a la dispersión que surge al promediar. Como vemos, existen 25 canales, 4 – 5 menos que en los otros casos. En el inserto se muestra el histograma de transmisiones totales. Para $\sigma = 0.05$ y 0.1 se obtienen máximos bastante pronunciados en 12.0 y 11.6, respectivamente, ambos muy cercanos al valor del contacto ordenado (12.2). En el caso de mayor desorden, por el contrario, la distribución está mucho más extendida y encontramos el máximo, más suave, en 9.3.

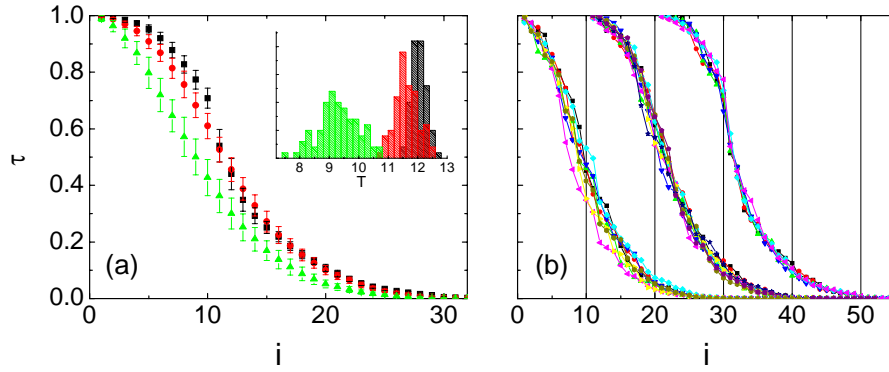


Figura 15. (a) Conjunto promediado de canales y desviación estándar, calculados con 80 realizaciones, para los contactos Pb18 y desórdenes $\sigma = 0.05$ (negro), 0.1 (rojo) y 0.2 (verde). (b) Canales de varios casos particulares que intervienen en el promedio. Las curvas han sido trasladadas horizontalmente en función de su desorden $\sigma = 0.2$ (izda.), 0.1 (centro) y 0.05 (dcha.). Inserto: Histogramas de transmisión total contruidos con todas las realizaciones.

En el caso del oro, encontramos en el promedio de τ_i comportamientos radicalmente distintos para $\sigma = 0.2$ y $\sigma \leq 0.1$ (ver Figura 16). Mientras que con un grado de desorden moderado a bajo, la curva conserva la estructura de la geometría ideal, con escasos canales de transmisión intermedia y un gran parecido entre $\sigma = 0.1$ y 0.05, para el desorden máximo considerado se obtiene una distribución continua que sólo conserva de la original el número total de canales, que permanece invariable en los tres casos. Observando las distribuciones de configuraciones particulares confirmamos que no aparecen más que dos canales con transmisión entre 0.1 y 0.7, lo que origina discontinuidades en las curvas para desorden pequeño. Existe algo de dispersión en las curvas, pero la estructura es muy estable. Para $\sigma = 0.2$ la distribución es mucho más variable y muchos canales que antes estaban completamente abiertos tienen ahora transmisiones intermedias, dando lugar a una distribución sin saltos bruscos.

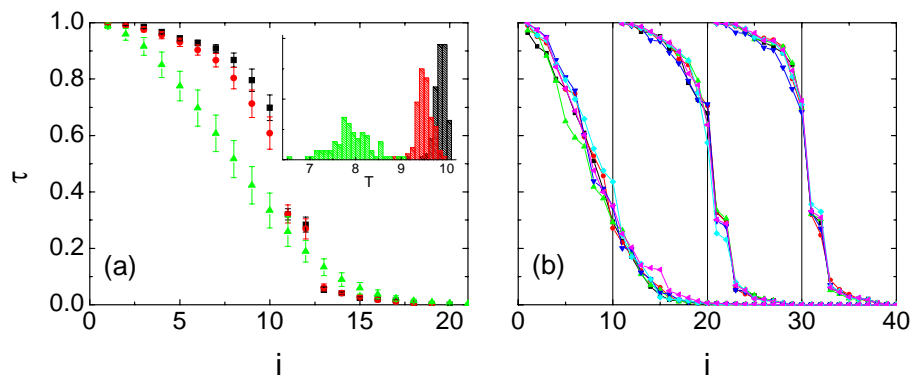


Figura 16. (a) Conjunto promediado de canales y desviación estándar, calculados con 110 realizaciones, para los contactos Au18 y desórdenes $\sigma = 0.05$ (negro), 0.1 (rojo) y 0.2 (verde). (b) Canales de varios casos particulares que intervienen en el promedio. Las curvas han sido trasladadas horizontalmente en función de su desorden $\sigma = 0.2$ (izda.), 0.1 (centro) y 0.05 (dcha.). Inserto: Histogramas de transmisión total contruidos con todas las realizaciones.

Estos resultados corresponden a 110 realizaciones en cada caso, con las que

también se han construido los histogramas de transmisión total. Teníamos para el contacto ordenado $T = 10.1$ y al promediar los resultados de contactos desordenados obtenemos $T = 9.9, 9.5$ y 7.9 para $\sigma = 0.05, 0.1$ y 0.2 , respectivamente. Es necesario mucho desorden para reducir la transmisión de forma apreciable.

En el aluminio hemos realizado una estadística sobre 80 casos y encontramos tres curvas diferenciadas para el promedio de τ_i . Al contrario de lo que veíamos para plomo y oro, las distribuciones de $\sigma = 0.05$ y 0.1 son distintas en todo el rango de transmisiones, al igual que el número total de canales, que disminuye con el desorden. La distribución de la geometría ideal ya era prácticamente continua y esta tendencia se acentúa al introducir desorden. En panel (b) se observa la gran dispersión que aparece para $\sigma = 0.2$, así como la ya mencionada disminución del número de canales. Además, incluso para configuraciones particulares, puede apreciarse el diferente comportamiento de las curvas en función del grado de desorden. En los histogramas vemos cómo en el aluminio también la transmisión total depende más fuertemente del desorden. Como consecuencia de la disminución sistemática de τ_i medio al aumentar σ de 0.05 a 0.1 , la transmisión total decrece de 14.9 para el primero a 13.4 para el segundo. Al aumentar σ hasta 0.2 , T decae hasta 10.1 .

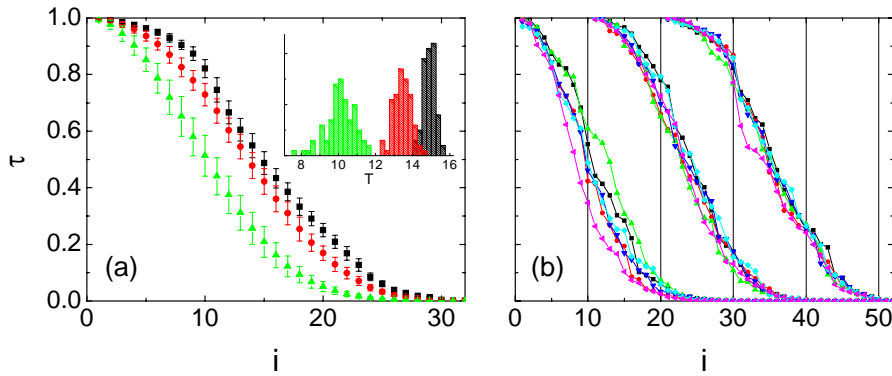


Figura 17. (a) Conjunto promediado de canales y desviación estándar, calculados con 80 realizaciones, para los contactos Al18 y desórdenes $\sigma = 0.05$ (negro), 0.1 (rojo) y 0.2 (verde). (b) Canales de varios casos particulares que intervienen en el promedio. Las curvas han sido trasladadas horizontalmente en función de su desorden $\sigma = 0.2$ (izda.), 0.1 (centro) y 0.05 (dcha.). Inserto: Histogramas de transmisión total construidos con todas las realizaciones.

3.5.2 Función de distribución

A partir del conjunto de canales obtenido para todas las configuraciones consideradas, construimos histogramas para estimar la función de probabilidad $P(T)$. En la Figura 18 se muestran las funciones correspondientes a contactos de 18 átomos de los tres metales, con $\sigma = 0.1$, además de la curva difusiva, que sirve como referencia. En todos los casos, los resultados han sido normalizados dividiendo el área del histograma $\Delta T \Sigma \tau_i$. El intervalo ΔT del histograma es de 0.05 y el número de casos es $110, 80$ y 80 , para oro, aluminio y plomo, respectivamente.

Observamos que el plomo presenta un comportamiento bastante parecido al difusivo, aunque sin llegar a ese límite, mientras que el oro es el más balístico de los

tres y el aluminio es algo intermedio. En el caso del oro se obtiene un máximo en $T \sim 0.3$, remanente de la distribución original sin desorden. Habíamos visto que para $\sigma \leq 0.1$ los canales del oro cambian poco respecto del caso sin desorden. Por este motivo y porque en las distribuciones de contactos de distinto tamaño no encontramos este máximo, no hay que considerarlo más que como un artefacto de la geometría del modelo. En una situación real participan en la estadística contactos con distintas geometrías que tienden a remarcar los rasgos comunes en el promedio, difuminando las peculiaridades de las realizaciones individuales.

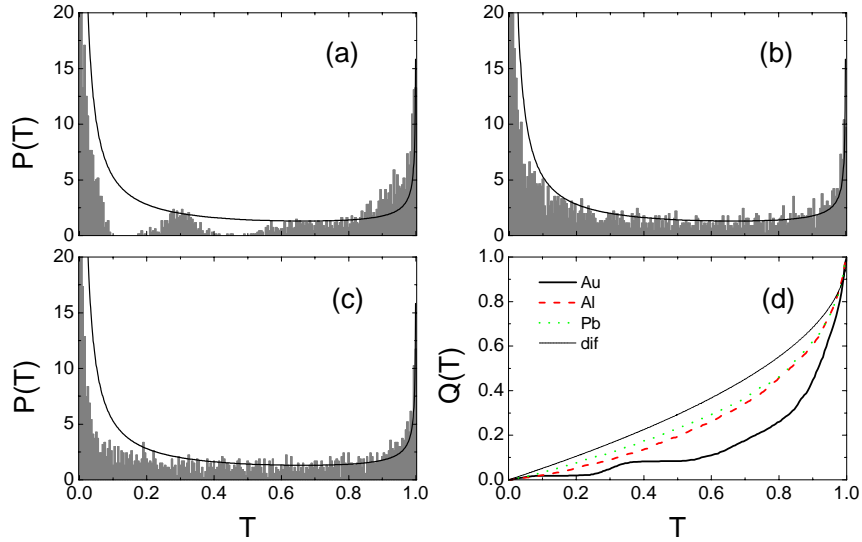


Figura 18. Distribución de probabilidad $P(T)$ para contactos de 18 átomos de sección de (a) Au, (b) Pb y (c) Al. (d) Funciones $Q(T)$ de los mismos casos. Las curvas correspondientes al límite difusivo aparecen representadas por líneas negras.

Aunque es ilustrativo observar la distribución $P(T)$ de los metales puede resultar engañosa a la hora de discernir cuán difusivo es un contacto o al comparar las curvas de dos situaciones distintas (dos elementos, dos tamaños o dos grados de desorden). Por ello, es más adecuado para comparar distintos casos calcular la distribución integrada $Q(T)$. La construimos numéricamente a partir de un histograma de menor tamaño de intervalo, $\Delta T = 0.005$. En la Figura 18d aparecen las tres curvas junto con la difusiva. Podemos ver que al contacto de plomo le falta un poco para alcanzar el límite difusivo y el de aluminio tiene un comportamiento parecido, con las mayores diferencias para $T < 0.5$. El oro, por el contrario, es muy poco difusivo y posee gran número de canales con transmisiones altas.

Hasta ahora nos hemos centrado en un tamaño de 18 átomos y desorden intermedio, en la Figura 19 se muestra la evolución de la distribución $Q(T)$ en función de la anchura del contacto y para los distintos grados de desorden considerados. En las gráficas se indica además el número de realizaciones incluidas en la estadística. En general, las curvas de contactos más pequeños presentan más ruido, puesto que existen menos canales contribuyendo a los promedios y son necesarias más repeticiones para corregirlo.

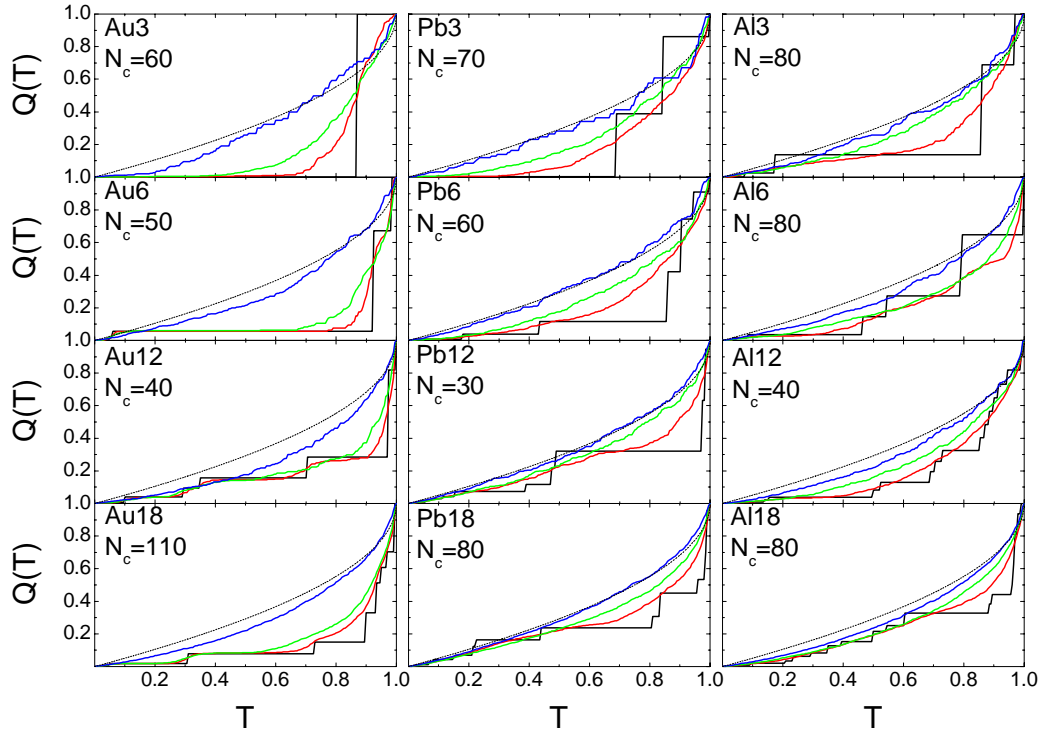


Figura 19. Función de distribución de los contactos analizados en Au, Pb y Al con $\sigma = 0.0$ (negro), 0.05 (rojo), 0.1 (verde) y 0.2 (azul). La curva difusiva aparece en trazo discontinuo más fino. Aparece indicado, además el número de casos incluidos en la estadística.

En el oro, observamos que para desórdenes $\sigma = 0.05$ y 0.1 la distribución conserva en gran medida los rasgos del caso ordenado. Es necesario un gran desorden atómico para que la distribución deje de comportarse de forma bastante balística y se aproxime al límite difusivo. Como habíamos comentado al analizar el promedio de los canales, al aumentar el grado de desorden de 0.1 a 0.2 , tiene lugar un cambio cualitativo, muy brusco, en las curvas, que no aparece en el plomo ni en el aluminio. A pesar de la inclusión de desorden, el límite difusivo no llega a alcanzarse, ni siquiera para $\sigma = 0.2$. En relación con el tamaño del contacto, no se aprecia una dependencia del comportamiento con el número de átomos en la sección. Esta observación es aplicable a los tres metales.

El plomo tiene un comportamiento mucho menos balístico que el oro. Al introducir desorden, incluso el menor grado, comienza a desviarse hacia la distribución difusiva, perdiéndose enseguida toda impronta de la configuración original ordenada. Cuando el desorden es el máximo considerado, podemos decir que ya se comporta como un contacto difusivo, independientemente de la anchura del contacto. En desórdenes intermedios se encuentra, por lo general, un poco por debajo de este límite.

El aluminio, como el plomo, tiende a aproximarse a la distribución difusiva de forma progresiva al introducir desorden. Sin embargo, es menos propenso a alcanzar ese límite y queda por debajo incluso para el desorden máximo considerado.

Hemos comprobado que la distribución de transmisiones no es muy sensible al tamaño del contacto, en buen acuerdo con las conclusiones experimentales de Riquelme

et al.. Si bien sus experimentos se limitaban al plomo, nuestros resultados indican que es también el caso del aluminio y el oro. En efecto, si representamos juntas las curvas de $\sigma = 0.1$ para todos los tamaños (ver Figura 20), no podemos asociar una evolución del comportamiento con el aumento de la anchura del contacto y las diferencias en las curvas son consecuencia de la geometría de cada caso más que del tamaño del contacto.

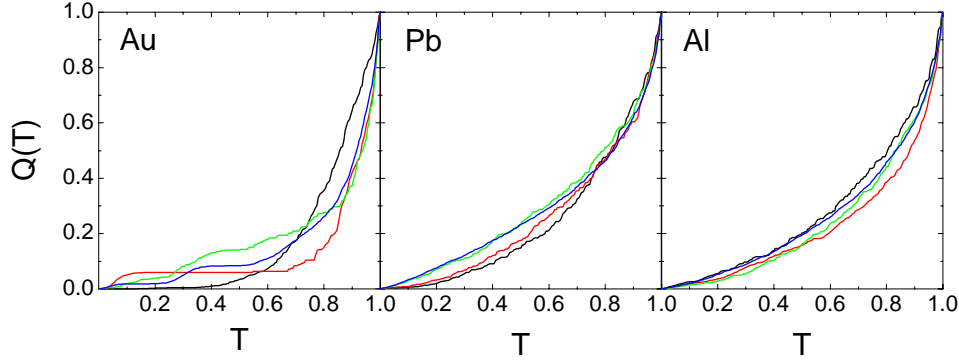


Figura 20. Función de distribución $Q(T)$ para contactos de Au, Pb y Al de 3 (negro), 6 (rojo), 12 (verde) y 18 (azul) átomos de sección, con desorden $\sigma = 0.1$.

Resulta interesante analizar cómo se ve afectada la transmisión total del contacto al incluir desorden, así como el grado de dispersión. En la Tabla 2 se incluyen la transmisión promedio y la desviación estándar de cada metal, tamaño y grado de desorden considerado. Se indica, asimismo, el porcentaje de transmisión respecto del caso ideal ordenado.

| | 0.05 | | 0.1 | | 0.2 | |
|----|------------------|-------------|------------------|-------------|------------------|-------------|
| Au | $T \pm \Delta T$ | $T/T_0(\%)$ | $T \pm \Delta T$ | $T/T_0(\%)$ | $T \pm \Delta T$ | $T/T_0(\%)$ |
| 3 | 2.5 ± 0.1 | 96 | 2.4 ± 0.2 | 92 | 1.6 ± 0.3 | 62 |
| 6 | 2.96 ± 0.05 | 99 | 2.9 ± 0.1 | 97 | 2.7 ± 0.3 | 90 |
| 12 | 6.42 ± 0.09 | 99 | 6.2 ± 0.2 | 95 | 5.5 ± 0.3 | 85 |
| 18 | 9.9 ± 0.1 | 98 | 9.5 ± 0.2 | 94 | 7.9 ± 0.4 | 78 |
| Al | $T \pm \Delta T$ | $T/T_0(\%)$ | $T \pm \Delta T$ | $T/T_0(\%)$ | $T \pm \Delta T$ | $T/T_0(\%)$ |
| 3 | 3.0 ± 0.2 | 97 | 2.5 ± 0.3 | 81 | 1.8 ± 0.4 | 58 |
| 6 | 5.4 ± 0.1 | 95 | 4.8 ± 0.3 | 84 | 3.5 ± 0.5 | 61 |
| 12 | 11.5 ± 0.2 | 97 | 10.1 ± 0.5 | 85 | 7.4 ± 0.9 | 62 |
| 18 | 14.9 ± 0.3 | 95 | 13.4 ± 0.5 | 85 | 10.1 ± 0.8 | 64 |
| Pb | $T \pm \Delta T$ | $T/T_0(\%)$ | $T \pm \Delta T$ | $T/T_0(\%)$ | $T \pm \Delta T$ | $T/T_0(\%)$ |
| 3 | 3.9 ± 0.3 | 95 | 3.2 ± 0.4 | 78 | 2.1 ± 0.5 | 51 |
| 6 | 5.6 ± 0.3 | 92 | 5.0 ± 0.4 | 82 | 3.7 ± 0.6 | 61 |
| 12 | 9.4 ± 0.2 | 95 | 8.7 ± 0.3 | 88 | 6.7 ± 0.5 | 68 |
| 18 | 12.0 ± 0.2 | 99 | 11.6 ± 0.4 | 95 | 9.3 ± 0.7 | 76 |
| 27 | 23.3 ± 0.5 | 95 | 21.3 ± 0.3 | 87 | 16 ± 1 | 66 |

Tabla 2. Transmisión total promediada y desviación estándar para contactos de 3, 6, 12 y 18 átomos de sección de oro, aluminio y plomo, con desorden $\sigma = 0.05, 0.1$ y 0.2 . El número de realizaciones empleadas en el cálculo se indica en la Figura 19.

A grandes rasgos, se observa que el oro es el metal cuya transmisión se ve menos afectada por el desorden, manteniendo porcentajes en torno al 95% con un desorden intermedio. Además, presenta sistemáticamente menos dispersión que los otros. En general, la proporción de transmisión con respecto a la geometría ideal permanece bastante constante con el tamaño dentro de un mismo metal, al menos para $\sigma < 0.2$. Sin embargo, encontramos algún caso anómalo, como el Pb18, con transmisiones inusualmente altas a pesar del desorden. Aumentando el tamaño del contacto hasta una sección de 27 átomos, volvemos a recuperar en el plomo los valores que encontrábamos para contactos menores, por lo que no debe tomarse el Pb18 como un caso representativo, sino más bien como una excepción.

Más adelante veremos cómo podemos estimar el recorrido libre medio a partir de la información contenida en la Tabla 2.

3.5.3 Comparación con los experimentos

3.5.3.1 Canales

Podemos comparar nuestros resultados para el plomo con las medidas experimentales para algunos casos. Mientras nuestros colaboradores experimentales clasifican los resultados según la conductancia del contacto, nosotros lo hacemos en función de la geometría modelo, que determina la transmisión y la distribución de canales. Por lo tanto, debemos escoger entre nuestros resultados un conjunto de contactos cuyas conductancias coincidan aproximadamente con las experimentales (2, 4, 6, 10 y 15 G_0). Escogemos valores intermedios, de 6 y 10 G_0 , para los que disponemos de un conjunto de curvas. Una vez más, promediamos varios casos (~ 10), tanto teóricos como experimentales, para que el resultado sea menos dependiente de la geometría particular. Podemos encontrarnos con distintas anchuras y grados de desorden que dan lugar a la misma conductancia y serán recopiladas en el promedio. En la Figura 21 se muestra la comparación de τ_i promedio teórico (símbolos verdes) y experimental ordenado (negros) y desordenado (rojos) para las conductancias de 6 y 10 G_0 .

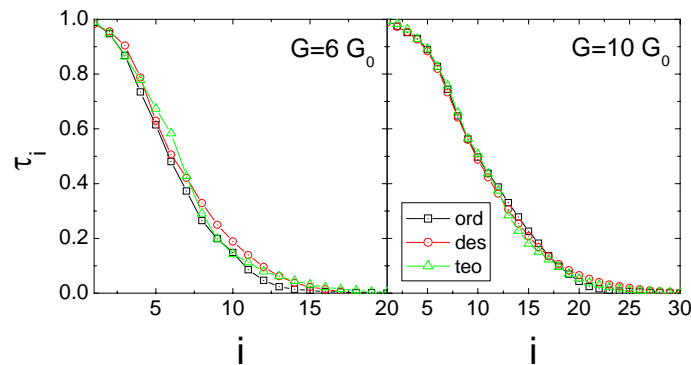


Figura 21. Comparación del promedio de canales obtenido teórica (verde) y experimentalmente, en configuraciones ordenadas (negro) y desordenadas (rojo), para contactos con conductancias de 6 y 10 G_0 .

Se observa que tanto el número de canales como la forma de la curva concuerdan muy bien en ambos casos, especialmente en el de mayor transmisión. Se han querido mostrar los resultados experimentales ordenados y desordenados separadamente para poner de manifiesto que la diferencia entre las distribuciones teórica y experimental no es mayor que la existente entre las dos curvas experimentales. Teniendo en cuenta que hemos sido bastante rígidos al fijar la geometría de nuestro modelo (aunque quede solventado parcialmente al introducir desorden) y que la estadística del promedio se reduce a unos pocos casos, el acuerdo con el experimento es excelente.

3.5.3.2 Función de distribución

Al igual que con los canales, podemos comparar las funciones de distribución experimentales y teóricas correspondientes a los contactos de la Figura 21, de conductancias 6 y 10 G_0 . A pesar de que se observan curvas con algunos escalones, debido a los pocos casos incluidos en la estadística, el acuerdo es excelente en ambos casos.

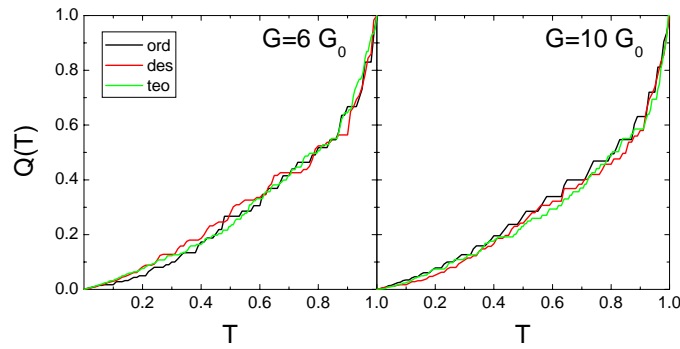


Figura 22. Comparación de las funciones de distribución obtenidas experimental y teóricamente para contactos con conductancias de 6 y 10 G_0 .

Por otro lado, podemos servirnos de los resultados experimentales para estimar cuál es el grado de desorden adecuado para describir una situación real. Para ello comparamos en la Figura 23 la distribución del contacto de plomo de 18 átomos de sección y los tres σ considerados con un promedio experimental de contactos de transmisión entre 10 y 15 G_0 . Escogemos este rango experimental porque es el que comprende mejor las conductancias que obtenemos para contactos de este tamaño. Sin embargo, dado que hay tan poca diferencia entre las curvas experimentales de distinta conductancia, no creemos que la elección de este rango sea muy determinante.

En la comparación se aprecia cómo la curva experimental concuerda bastante bien con la correspondiente a $\sigma = 0.1$, lo que consideramos un desorden intermedio. Un grado de desorden como este, bastante bajo, es consistente con lo que sabemos de simulaciones de dinámica molecular y con las imágenes de microscopio electrónico de transmisión de nanocontactos metálicos.

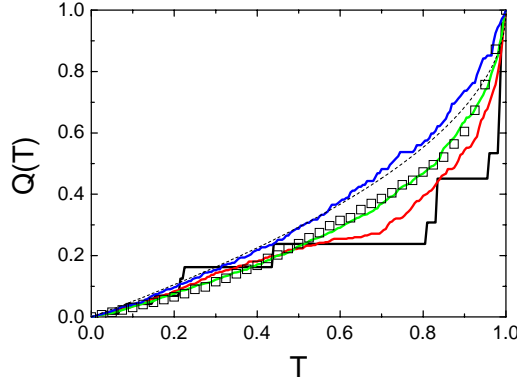


Figura 23. Función de distribución $Q(T)$ experimental para contactos con G entre 10 y 15 G_0 (símbolos) y teórica para Pb18 (líneas) con $\sigma = 0.0$ (negro), 0.05 (rojo), 0.1 (verde) y 0.2 (azul). La línea discontinua aparece en trazo discontinuo como referencia.

Podemos estimar el recorrido libre medio asociado a los grados de desorden $\sigma = 0.1$ y 0.2 para comparar la diferencia entre ellos y comprobar si quedan dentro de límites razonables. Prescindiremos del grado mínimo de desorden, puesto que produce resultados demasiado dependientes de la geometría y parecidos a la configuración ideal. En concordancia con el efecto del desorden en sistemas unidimensionales, supondremos un decaimiento exponencial para la transmisión, de la forma²⁸:

$$T = T_0 e^{-L/\ell} \quad (3.8)$$

siendo T la transmisión promedio para un grado de desorden, T_0 la transmisión del caso ordenado perfecto, L la longitud del contacto y ℓ el recorrido libre medio asociado a ese desorden.

Puesto que el recorrido libre medio es una magnitud que sólo tiene sentido en el volumen, utilizaremos en cada metal los dos tamaños mayores, X12 y X18, para calcular ℓ a partir de la expresión (3.8). En el plomo, cuyos resultados para el contacto de 18 átomos de sección son anormalmente estables frente al desorden, emplearemos los casos de 12 y 27 átomos. Con los dos obtenemos un recorrido libre medio entre 3 y 10 nm, dependiendo del desorden impuesto. Valores similares encontramos para el aluminio, con 2 nm en el caso más desordenado y entre 5 y 10 nm para $\sigma = 0.2$. Como era de esperar por ser el oro un metal más balístico, el cálculo proporciona recorridos libres medios mayores: 15 nm cuando el desorden es intermedio y 5 nm cuando es máximo, dentro del orden de lo estimado por otros autores para contactos atómicos^{29,30}.

Vistas las estimaciones para el recorrido libre medio, es comprensible que las distribuciones de la Figura 23 todavía exhiban algunas diferencias respecto de la curva difusiva universal, especialmente para transmisiones altas. Es probable que estas desviaciones se deban al hecho de que el tamaño del contacto es aún considerablemente menor que el recorrido libre medio.

3.5.4 Shot noise

Como hemos comentado con anterioridad, una forma indirecta de estimar cuán difusivo es un contacto es medir su *shot noise*. A temperatura cero, el *shot noise* de un contacto multicanal viene dado por la expresión (3.3), que podemos escribir en función de un factor de Fano:

$$S_I = 2eI \frac{\sum_n \tau_n (1 - \tau_n)}{\sum_n \tau_n} \quad (3.9)$$

En el caso de un contacto difusivo, toma un valor $S_I = 2eI/3$, mientras que para un contacto balístico, donde todos los canales tienen transmisión 0 ó 1, el *shot noise* es cero. Calculando S_I para las estructuras generadas y los grados de desorden considerados, podemos representarlo en función de la conductancia y analizar su comportamiento. En el caso del oro podemos, además, compararlo con los resultados experimentales de Ruitenbeek *et al.*³¹.

En la Figura 24 se muestra el *shot noise* de todos los contactos de oro, plomo y aluminio. El tipo de símbolo indica el tamaño del contacto y el color el grado de desorden.

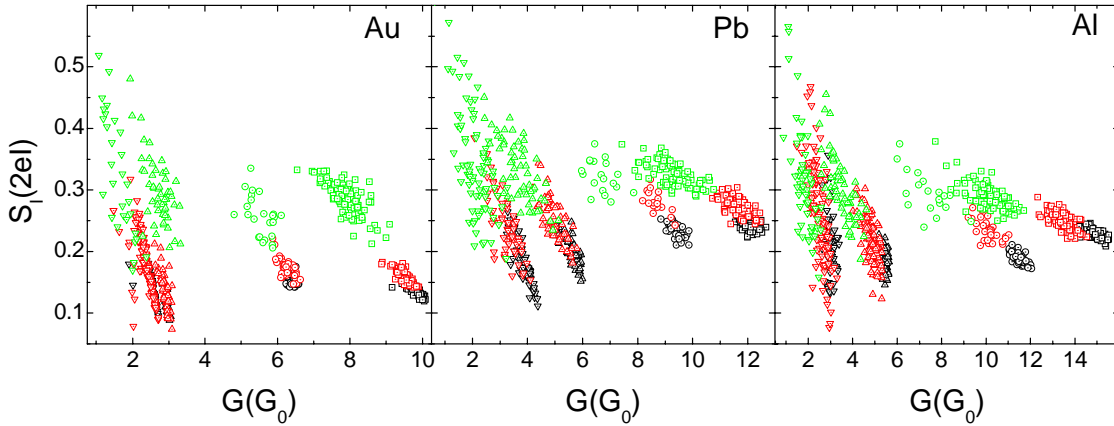


Figura 24. *Shot noise* en función de la conductancia para contactos de oro, plomo y aluminio de 3 (■), 6 (●), 12 (▲) y 18 (▼) átomos de sección y desórdenes $\sigma = 0.05$ (negro), 0.1 (rojo) y 0.2 (verde).

Como era de esperar, el *shot noise* se hace mayor a medida que aumenta el desorden y la proporción de canales con transmisiones intermedias. Aparte de la enorme dispersión que presenta para tamaños pequeños, en ninguno de los tres metales se observa una dependencia clara del *shot noise* con la conductancia.

Si nos centramos en los casos con $\sigma = 0.1$, el grado de desorden que resulta más adecuado para describir la situación experimental, encontramos para los dos contactos más grandes (los que menos dispersión poseen) valores de 0.14 – 0.20 para el oro, 0.25 – 0.31 para el plomo y 0.22 – 0.28 para el aluminio. No tenemos conocimiento de cálculos o medidas de *shot noise* en contactos de plomo y aluminio con conductancias

entre 4 y 15 G_0 . En el caso del aluminio, Ruitenbeek *et al.* realizaron medidas para contactos pequeños creados mediante *MCBJ* a 4.2 K, con conductancias entre 0.8 y 2.5 G_0 y encontraron valores de 0.3 a 0.6 para S_I . Nuestros cálculos producen valores bastante acordes, aunque algo menores, entre 0.2 y 0.4 para conductancias en torno a 2 G_0 y un grado de desorden de 0.2.

En la Figura 25 se muestra la comparación de los resultados para el oro (izda.) con los obtenidos por Ruitenbeek *et al.* para contactos con conductancia de hasta 30 G_0 (dcha.). Experimentalmente, encuentran que el *shot noise* es de 0.15 ± 0.05 , salvo en los contactos de conductancia cercana al cuanto, que tienen más dispersión. En nuestro caso tenemos la mayor parte de los resultados alrededor de 0.15 para los contactos con $G > 6$ G_0 y entre 0.07 y 0.27 para los de $G < 2.5$ G_0 , en muy buen acuerdo con el experimento.

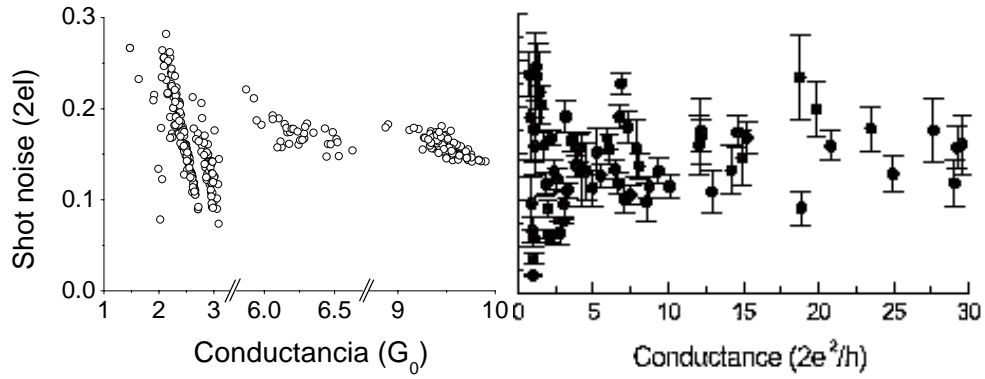


Figura 25. *Shot noise* de contactos de oro teórico (izda.) y experimental (dcha.) en función de la conductancia. Los contactos experimentales fueron fabricados mediante *MCBJ* a 4.2 K.

3.5.5 Efecto del desorden en los electrodos

Hasta este momento hemos supuesto el desorden localizado en la parte central del contacto. Demostraremos ahora, empleando un modelo fenomenológico^{29,30}, que nuestros resultados no se ven afectados por la inclusión de un cierto desorden en los electrodos. En este modelo los electrodos son conductores difusivos caracterizados por una probabilidad clásica, $P_{cl}(t)$, de que el electrón vuelva a la región del contacto después de pasar un tiempo dado, t , en el electrodo:

$$P_{cl}(t) = \frac{v_F}{2\sqrt{3}\pi k_F^2 (Dt)^{3/2} (1 - \cos \gamma)} \quad (3.10)$$

siendo γ el ángulo de apertura, k_F y v_F el vector de onda y la velocidad de Fermi, respectivamente, y $D = v_F \ell / 3$ la constante difusiva.

Siguiendo los argumentos de Ludoph *et al.*, podemos escribir la corrección a la distribución de transmisión debida a los electrones que vuelven al contacto después de haber sido transmitidos al electrodo como:

$$\delta P(T) = \left\langle \sum_n \delta(T - \tau_n) (1 - \tau_n) \right\rangle p_{ret} \quad (3.11)$$

donde $p_{ret} = \int_{\tau_e}^{\infty} dt P_{cl}(t)$ y $\tau_e = \ell/v_F$ es el tiempo de *scattering* elástico.

Suponiendo que típicamente $\gamma \sim 45^\circ$ y que el recorrido libre medio del plomo es del orden de 3 a 10 nm, obtenemos una probabilidad total de retorno al contacto de 0.005 – 0.02, lo que da lugar a una corrección muy pequeña de la función de distribución.

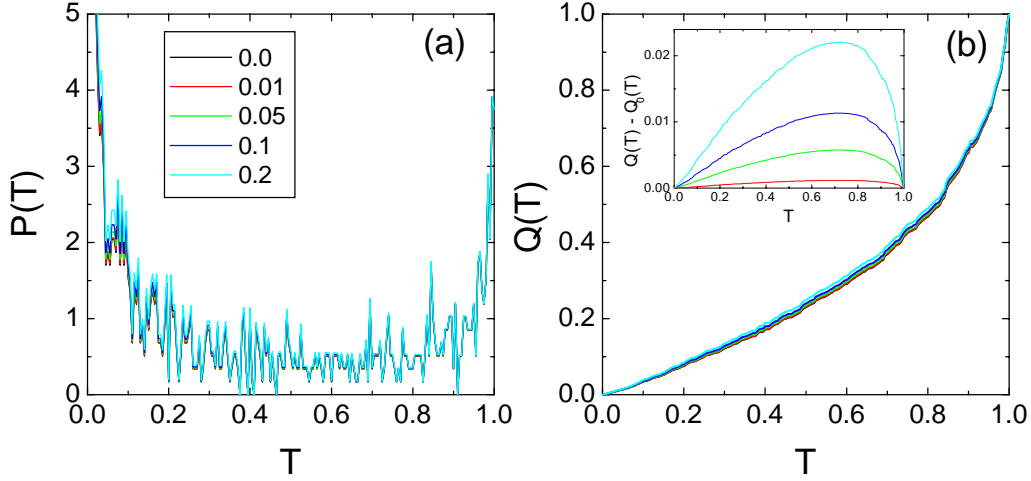


Figura 26. Funciones de distribución (a) $P(T)$ y (b) $Q(T)$ con la corrección de la expresión (3.11) para tener en cuenta el desorden en los electrodos, controlado por el parámetro p_{ret} , al que se han dado valores entre 0.0 y 0.2. En el inserto se muestra la diferencia de $Q(T)$ y $Q_0(T)$, resultado del caso $p_{ret} = 0$.

En la Figura 26 se muestran las funciones de distribución $P(T)$ y $Q(T)$ corregidas según la expresión (3.11) para tener en cuenta el desorden de los electrodos. Hemos utilizado valores de 0.1 (rojo), 0.05 (verde), 0.1 (azul) y 0.2 (azul claro) para p_{ret} (nótese que los valores más altos son al menos un orden de magnitud mayores de lo que habíamos estimado a partir del recorrido libre medio). Advertimos que es necesario un valor bastante alto de p_{ret} para producir cambios apreciables en la función $P(T)$. Puesto que la corrección es proporcional a $(1 - \tau_n)$, es mayor a medida que nos aproximamos a $T = 0$. Al calcular $Q(T)$, sin embargo, la probabilidad $P(T)$ se pesa según T , de manera que el efecto de la corrección se minimiza y queda limitado a la zona de transmisiones intermedias. Para facilitar la comparación entre los resultados con y sin desorden en los electrodos, denominado este último $Q_0(T)$, en el inserto de la Figura 26 se representa $Q(T) - Q_0(T)$. Incluso para los mayores valores de p_{ret} considerados, apenas se modifican los resultados teóricos expuestos, como se observa en la Figura 26b, siendo la corrección despreciable frente a efectos como el desorden en el propio contacto o la geometría.

3.6 Conclusiones

Hemos investigado la distribución de canales en contactos de oro, plomo y aluminio de tamaño intermedio. Empleando un Hamiltoniano TB parametrizado para describir matemáticamente estructuras modelo de distinta anchura y técnicas de funciones de Green, calculamos el conjunto de canales que determinan el transporte electrónico. Incluyendo desorden aleatorio en las posiciones atómicas, obtenemos una serie de resultados que nos permiten hacer un tratamiento estadístico para estimar las funciones de distribución $P(T)$ y $Q(T)$.

En el caso del plomo, hemos realizado nuestros cálculos paralelamente a las medidas experimentales de Riquelme *et al.*, lo que nos ha dado la oportunidad de comparar ambos resultados. El acuerdo con las medidas experimentales es muy bueno, tanto en el número de canales como en la distribución de transmisiones. Tanto experimental como teóricamente, encontramos que la función de probabilidad no depende demasiado del tamaño del contacto o de la conductancia y tiende muy rápidamente al límite universal difusivo al incluir desorden. Un comportamiento similar se observa para el aluminio, aunque en este caso no se llega a alcanzar el límite difusivo ni siquiera con el mayor grado de desorden considerado. Radicalmente distinto es el caso del oro, con una distribución mucho más balística.

Esta diferencia de comportamiento tiene origen en la estructura electrónica de los metales. El plomo y el aluminio, de carácter *sp*, poseen gran cantidad de canales de transmisión parcial contribuyendo a la transmisión incluso en ausencia de desorden. El oro, por el contrario, con una conductancia que depende de una banda *s* semillena, tiene menos canales abiertos y la mayoría con transmisiones cercanas a 0 o a 1.

A pesar de no contar con medidas experimentales que nos permitan comparar la función de distribución de aluminio y oro, hemos comprobado que el *shot noise* y el número de canales concuerdan muy bien con otros resultados teóricos y experimentales.

Como hemos comentado, un modelo como el nuestro presenta algunas carencias. La distribución de canales es muy dependiente de la geometría y nosotros nos hemos limitado a utilizar unas estructuras concretas. No obstante, debido a la propia naturaleza de nuestro análisis, basado en un estudio estadístico sobre una población de muchos casos obtenidos al introducir desorden, las peculiaridades de las geometrías particulares se atenúan y quedan destacados los rasgos comunes, intrínsecos del metal. Tampoco incluir desorden en los electrodos tiene apenas influencia en los resultados, como hemos comprobado mediante un modelo fenomenológico.

Sería deseable un estudio experimental de la distribución de canales en contactos de aluminio y oro de mayor tamaño que un solo átomo, análogo al realizado por Riquelme *et al.*, para comprobar en más detalle nuestras predicciones teóricas.

-
- ¹ R. Landauer, *J. Res. Dev.* **1**, 223 (1957).
 - ² M. Büttiker, *Phys. Rev. B* **33**, 3020 (1986).
 - ³ E. Scheer, P. Joyez, D. Esteve, C. Urbina y M. H. Devoret, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3535 (1997).
 - ⁴ J. C. Cuevas, A. Martín – Rodero y A. Levy Yeyati, *Phys. Rev. B* **54**, 7366 (1996).
 - ⁵ M. Brandbyge, M. R. Sørensen y K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **56**, 14956 (1997).
 - ⁶ J. C. Cuevas, A. Levy Yeyati y A. Martín – Rodero, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1066 (1998).
 - ⁷ E. Scheer, N. Agraït, J. C. Cuevas, A. Levy Yeyati, B. Ludoph, A. Martín – Rodero, G. Rubio – Bollinger, J. M. van Ruitenbeek y C. Urbina, *Nature* **394**, 154 (1998).
 - ⁸ O. N. Dorokhov, *JETP Lett.* **36**, 318 (1982).
 - ⁹ C. W. J. Beenakker, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 731 (1997).
 - ¹⁰ A. H. Seinbach, J. M. Martinis y M. H. Devoret, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3806 (1996).
 - ¹¹ M. Henny, H. Birk, R. Huber, C. Strunk, A. Bachtold, M. Krüger y C. Schönenberger, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 773 (1997).
 - ¹² R. Schoelkopf, P. J. Burke, A. A. Kozhevnikov, D. E. Prober y M. J. Rooks, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3370 (1997).
 - ¹³ V. A. Khlus, *Sov. Phys. JETP* **66**, 1243 (1987).
 - ¹⁴ W. Schottky, *Annalen Physik* **57**, 541 (1918).
 - ¹⁵ C. W. J. Beenakker y M. Büttiker, *Phys. Rev. B* **46**, 1889 (1992).
 - ¹⁶ J. C. Cuevas, A. Levy Yeyati, A. Martín – Rodero, G. Rubio – Bollinger, C. Untiedt y N. Agraït, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2990 (1998).
 - ¹⁷ N. Kobayashi, M. Brandbyge y M. Tsukada, *Phys. Rev. B* **62**, 8430 (2000).
 - ¹⁸ J. J. Palacios, A. J. Pérez – Jiménez, E. Louis, E. SanFabián y J. A. Vergés, *Phys. Rev. B* **66**, 035322 (2002).
 - ¹⁹ E. Louis, J. A. Vergés, J. J. Palacios, A. J. Pérez – Jiménez y E. SanFabián, *Phys. Rev. B* **67**, 155321 (2003).
 - ²⁰ L. G. C. Rego, A. R. Rocha, V. Rodrigues y D. Ugarte, *Phys. Rev. B* **67**, 045412 (2003).
 - ²¹ K. Palotás, B. Lazarovits, L. Szunyogh y P. Weinberger, *Phys. Rev. B* **70**, 134421 (2004).
 - ²² M. Dreher, F. Pauly, J. Heurich, J. C. Cuevas, E. Scheer y P. Nielaba, *Phys. Rev. B* **72**, 075435 (2005).
 - ²³ J. J. Riquelme, L. de la Vega, A. Levy Yeyati, N. Agraït, A. Martín – Rodero y G. Rubio – Bollinger, *Europhys. Lett.* **70**, 663 (2005).
 - ²⁴ D. A. Papaconstantopoulos, *Handbook of the Band Structure of Elemental Solids*, (Plenum Press, New York, 1986).
 - ²⁵ K. M. Schep y G. E. W. Bauer, *Phys. Rev. Lett.*, **78** (1997) 3015.
 - ²⁶ C. J. Muller, J. M. van Ruitenbeek y L. J. de Jongh, *Physica C* **191**, 485 (1992).
 - ²⁷ C. Untiedt, G. Rubio, S. Vieira y N. Agraït, *Phys. Rev. B* **56**, 2154 (1997).
 - ²⁸ S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
 - ²⁹ B. Ludoph, M. H. Devoret, D. Esteve, C. Urbina, y J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.*, **82** (1999) 1530.

³⁰ B. Ludoph y J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. B* **61**, 2273 (2000).

³¹ J. M. van Ruitenbeek, *Shot noise and channel composition of atomic – sized contacts* en *Quantum Noise in Mesoscopic Physics* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2003) 33 - 50.

4 Oscilaciones de conductancia en cadenas atómicas de oro, platino e iridio

Combinando cálculos ab initio y una parametrización tight – binding, hemos analizado las propiedades de cadenas atómicas de elementos del grupo 5d: oro, platino e iridio. Mostraremos en este capítulo que, además de las oscilaciones de conductancia características del oro, los canales asociados a las bandas d casi llenas del platino y el iridio dan lugar a períodos mayores, que podrían ser observados en cadenas suficientemente largas. Los resultados para cadenas cortas concuerdan con medidas experimentales recientes.

4.1 Introducción

4.1.1 Formación de cadenas atómicas de oro

En octubre de 1998 se publicó en *Nature* la primera evidencia de la formación de cadenas de oro, conseguida de forma independiente por dos grupos en sendos experimentos. En el primero, Ohnishi *et al.*¹ utilizan un *HR-TEM* en ultra – alto vacío a temperatura ambiente para tomar imágenes de contactos creados mediante dos técnicas: con un *STM* y haciendo dos agujeros adyacentes en una lámina delgada de oro. En ambos casos, el contacto evoluciona hasta formar una cadena, de la que miden la conductancia (cercana al cuanto) y la distancia interatómica. Aparte de la imagen de una cadena de cuatro átomos (ver Figura 1a), lo más llamativo de este experimento es una distancia interatómica anormalmente grande (0.35 – 0.40 nm).

En el segundo experimento, Yanson *et al.*² emplean *STM* y *MCBJ* a 4,2 K en vacío criogénico para analizar la evolución de la conductancia en función del estiramiento del contacto. A diferencia de Ohnishi *et al.*, no observan directamente las cadenas, sino que infieren su existencia a partir de sus resultados. Al elongar el contacto, la curva de conductancia presenta una serie de escalones, asociados a reordenamientos estructurales. El último *plateau* antes de la rotura, donde la conductancia es del orden del cuanto, corresponde a un contacto de un solo átomo de sección. Como puede verse en la Figura 1b, es posible estirar este contacto una longitud de 20 Å, lo que indica que nuevos átomos se van añadiendo para formar una cadena. Además, no todas las longitudes de *plateau* son igualmente probables, como se observa al representarlas en un histograma (ver Inserto), sino que se obtienen una serie de picos, equiespaciados una longitud de 3.6 Å, que corresponde aproximadamente a la distancia interatómica en tensión de la cadena. Las cadenas más largas obtenidas en este experimento fueron de 7 átomos.

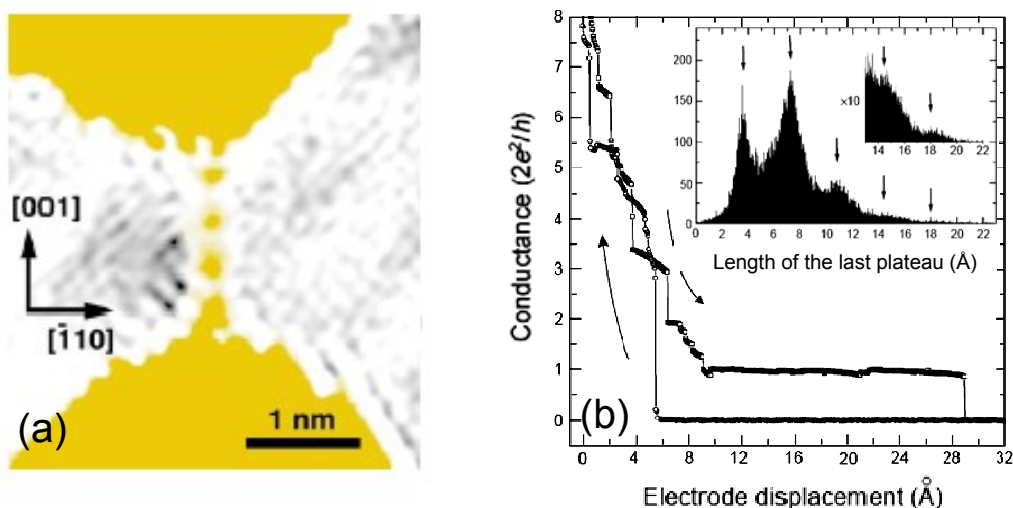


Figura 1. (a) Imagen *TEM* de una cadena de 4 átomos de oro con una distancia interatómica de 0.35 – 0.40 nm obtenida en ultra – alto vacío a temperatura ambiente por Ohnishi *et al.* (b) Conductancia en función de la separación entre electrodos en el experimento de Yanson *et al.* con *MCBJ* a 4.2 K. El largo *plateau* que se observa para $G \approx G_0$ indica la presencia de una cadena atómica. Una vez roto el contacto es necesario volver atrás una distancia algo mayor que la longitud del *plateau* para recuperar el contacto. Inserto: Distribución de longitudes del último *plateau* en 100000 experimentos similares al del panel (b). Las flechas señalan los máximos, posicionados en múltiplos de 0.36 nm.

Las cadenas atómicas de oro poseen tres características fundamentales: (1) Su conductancia es de un cuanto, aproximadamente. Durante el proceso de estiramiento, cuando la conductancia se hace menor o igual que G_0 nunca vuelve a rebasar este valor, lo que sugiere que la conducción se lleva a cabo a través de un solo canal. (2) Soportan densidades de corriente muy altas antes de volverse inestables, hasta $2.1 \cdot 10^{15} \text{ A/m}^2$, correspondiente a 2 V y a 150 μA . Estos valores disminuyen a medida que aumenta la longitud de la cadena y constituyen una evidencia de que el transporte en estas estructuras es de tipo balístico. (3) En cuanto a su estabilidad, una vez formada la cadena permanece estable durante bastante tiempo (del orden de una hora), especialmente a baja temperatura.

4.1.2 Cálculos estructurales y nuevos experimentos

A pesar de que ya existían trabajos teóricos que analizaban la evolución de un contacto metálico en un proceso de estiramiento mediante simulaciones *ab initio*³, a raíz de los experimentos de Ohnishi y de Yanson se han multiplicado el número de publicaciones dedicadas a este tema.

Como hemos comentado, uno de los datos más llamativos fue la gran distancia interatómica medida en las cadenas, mucho mayor que la de volumen. Los experimentos de Rodrigues *et al.*⁴, en los que se toman imágenes del proceso de estiramiento de un nanocontacto de oro con un *HRTEM* a temperatura ambiente, confirman este hallazgo, midiendo una separación atómica de entre 3.4 y 3.6 Å. Varios estudios teóricos han sido dedicados a calcular la evolución de la estructura, la distribución de distancias en el

sistema o la fuerza máxima aplicable antes de la ruptura, mediante métodos *ab initio*^{5,6,7,8,9,10}, potenciales aproximados¹¹ y parametrizaciones *TB* dependientes del entorno¹². Los primeros son cálculos lentos y farragosos, basados en la teoría del funcional de la densidad con aproximaciones *LDA* o *LSDF*. Debido al elevado coste computacional, suelen tomarse estructuras sencillas como punto de partida: cadenas finitas y un cierto número de capas simulando los electrodos⁵⁻⁷ o cadenas infinitas^{8,9}. Los otros métodos, sin embargo, requieren menos tiempo de cálculo y permiten simular el proceso de estiramiento de un contacto de varios átomos de grosor hasta la formación y posterior rotura de la cadena. No obstante, unos y otros coinciden, generalmente, en sus resultados para las distancias interatómicas de equilibrio (2.5 – 2.62 Å) y de máxima tensión (2.9 – 3.1 Å) en cadenas atómicas de oro.

Puesto que los cálculos teóricos no avalan la estabilidad de sistemas con una distancia interatómica tan grande como la medida en los experimentos de Ohnishi y Yanson, estructuras más complicadas han sido sugeridas, como la de Sánchez – Portal *et al.*¹³, con una geometría en zigzag y una rotación sobre el eje de la cadena que haría no visibles en las imágenes a uno de cada dos átomos. Sin embargo, otros autores¹⁴ han descartado este modelo. En busca de una explicación alternativa, se ha analizado exhaustivamente el efecto de la inclusión de adsorbatos, como O, CO¹⁵, H, C¹⁶ o SCH₃, en el interior de la cadena. Cada adsorbato afecta de forma diferente a las propiedades de las cadenas, que resultan bastante reactivas, en particular a su conductancia y estabilidad y pueden dar origen a resultados inesperados. En concreto, átomos de C y O adsorbidos en cadenas de oro no serían visibles en las imágenes experimentales y darían lugar a distancias interatómicas aparentemente mayores que las reales. Por otro lado, parece probable que en el experimento original de Yanson hubiera He presente, procedente del gas de intercambio, lo que induciría un error de calibrado en el *MCBJ* y el *STM*. Experimentos posteriores de Untiedt *et al.*¹⁷, con técnicas de calibración mejoradas para minimizar estas inexactitudes, obtienen una distancia de 2.6 ± 0.2 Å, en perfecto acuerdo con la calculada teóricamente.

De todos los trabajos dedicados a la formación y caracterización de cadenas de oro, entre los que se encuentran los citados, podemos concluir que la distancia interatómica en equilibrio se encuentra en torno a 2.5 – 2.6 Å, prevaleciendo la estructura en zigzag sobre los sistemas lineales. Al estirar el contacto y superar los 2.7 Å de separación atómica, la estructura lineal se hace de mínima energía. Al seguir estirando por encima de 3.0 – 3.1 Å la cadena se vuelve inestable y se dimeriza, dando lugar a una transición metal – aislante, o se rompe.

4.1.3 Metales con tendencia a formar cadenas

Una pregunta que surge de forma natural después de descubrir la aparente facilidad con que los contactos de oro pueden elongarse hasta formar cadenas de varios átomos de longitud es qué otros metales presentan una tendencia similar.

Debido a que poseen una estructura electrónica análoga a la del oro, el cobre y la plata han sido analizados en este contexto. En ambos casos el comportamiento de los contactos al estirarlos es radicalmente distinto al del oro, con una probabilidad muy alta de romperse antes de formar una cadena y una longitud máxima de 3 átomos en las escasas ocasiones en que se consigue¹⁸. En la Figura 2a se muestra un histograma de la

longitud del último *plateau* de un contacto de plata con una pureza del 99.998%, construido a partir de 382000 medidas, realizadas por Yanson *et al.* a 100 mV y 4.2 K. Si bien existe cierta probabilidad de obtener cadenas de 2 y 3 átomos, como se infiere de los máximos del histograma, es una probabilidad baja, puesto que son máximos poco pronunciados. Al realizar una serie de experimentos en las mismas condiciones de temperatura y voltaje en contactos de platino del 99.998% de pureza, se obtuvo el histograma de la Figura 2b, con 280000 realizaciones. En él se observan con claridad hasta 5 máximos bien definidos. La probabilidad de formación de una cadena no es tan grande como la del oro, pero sí mucho mayor que la de la plata.

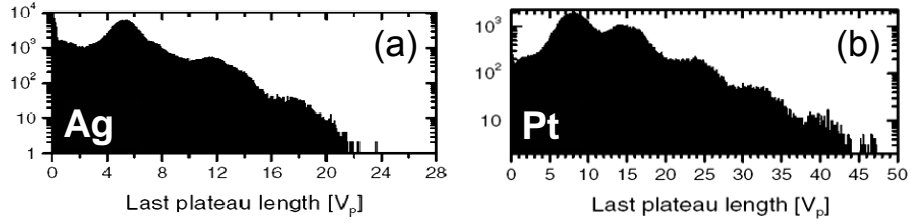


Figura 2. Histogramas de la longitud del último *plateau* construidos a partir de (a) 382000 medidas en plata y (b) 280000 realizaciones de contactos de platino. Todos los experimentos se llevaron a cabo a 4.2 K con un voltaje de 100 mV en muestras del 99.998% de pureza.

Bahn *et al.* realizaron simulaciones de dinámica molecular *DFT* para estudiar el estiramiento de contactos de Ni, Pd, Pt, Cu, Ag y Au y la probabilidad de formación de cadenas. De todos los metales analizados, sólo con el platino, además de con el oro, se consiguió observar la formación de cadenas de hasta 4 átomos en la simulación, mientras que los demás se rompían en fases previas. Al prestar atención a las energías de enlace en la cadena y en el volumen, los autores encontraban que, aunque en todos los casos las primeras son entre 2 y 3 veces las segundas, las mayores proporciones corresponden a oro y platino. Del mismo modo, la fuerza relativa cadena/volumen para romper un enlace es máxima para estos dos metales, independientemente del potencial utilizado, como se muestra en la Figura 3, lo que favorece la creación de cadenas.

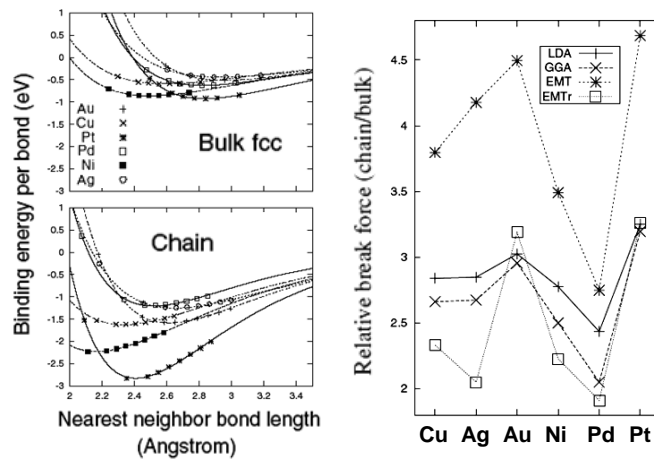


Figura 3. Izda.: Energía de enlace en volumen y en la cadena calculadas con *GGA* para Cu, Ag, Au, Ni, Pd y Pt. Las energías en la cadena son entre 2 y 3 veces las de volumen. Dcha.: Fuerzas relativas cadena/volumen para romper un enlace calculadas con aproximaciones *LDA*, *GGA* y con el potencial *EMT* sin y con relajación atómica (*EMTr*).

En cuanto a las razones que explican la susceptibilidad de algunos metales frente a otros a la hora de formar cadenas atómicas, Smit *et al.* sugieren un origen común para las reconstrucciones superficiales y para el desarrollo de cadenas.¹⁹ En efecto, las superficies (110) y (001) de Au, Pt e Ir presentan reconstrucciones estructurales similares, que no aparecen en las mismas superficies de sus elementos vecinos del grupo 4d, Rh, Pd y Ag. Debido a efectos relativistas, las capas *s* de los elementos 5d se contraen, decreciendo su energía y provocando una transferencia de carga $d \rightarrow sp$, lo que induce una tensión que se disminuye a través de relajaciones superficiales y de una reducción de la distancia interatómica. Puesto que las correcciones relativistas aumentan con *Z*, sus efectos han de ser mayores en los metales 5d que en los 4d.

Para comprobar este razonamiento, Smit *et al.* midieron la longitud del último *plateau* de contactos de Au, Pt, Ir, Rh, Pd y Ag y construyeron histogramas para comparar la probabilidad de formar cadenas de los distintos metales. Estimaron la tendencia a formar cadenas largas como la proporción de *plateaux* de longitud mayor que 1.5 veces la correspondiente al primer máximo del histograma. En la Figura 4 se muestran estos resultados, donde se aprecia que la probabilidad es mucho mayor para los elementos del grupo 5d que para los del grupo 4d.

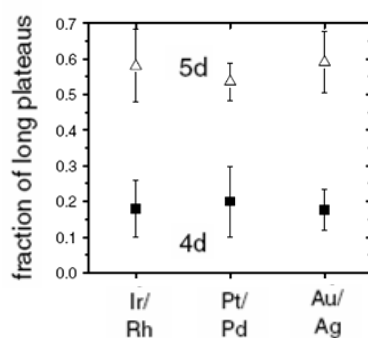


Figura 4. Fracción de *plateaux* de longitud mayor que 1.5 veces el primer pico del histograma de separación máxima antes de la rotura. Los cuadrados y los triángulos representan los elementos del grupo 4d y 5d, respectivamente. Las barras de error indican la desviación estándar del resultado para cada metal.

La presencia de adsorbatos puede favorecer el desarrollo y la estabilidad de cadenas de plata²⁰, pero la aparición de cadenas mediante el estiramiento de contactos en entornos limpios sólo ha sido verificada experimentalmente en oro, platino e iridio. Las cadenas de estos tres elementos poseen, además, una característica que las hace especialmente interesantes. Su conductancia, como veremos a continuación, presenta oscilaciones en función del número de átomos de la cadena y es este comportamiento lo que ha motivado nuestro análisis teórico.

4.2 Oscilaciones de conductancia: Experimento de Smit *et al.*

Desde un punto de vista teórico las oscilaciones de conductancia ya están presentes en el caso de un simple modelo *TB* para llenado mitad, como predijeron Pernas *et al.*²¹ en 1990. Desde entonces se han publicado toda una serie de trabajos, basados en distintos métodos, que encuentran oscilaciones de conductancia en Cu, Au, Pt, Na, C y Cs^{22,23,24,25,26}. Los métodos teóricos abarcan desde cálculos *ab initio* a modelos *TB* y coinciden todos ellos en que los metales monovalentes presentan oscilaciones de conductancia de período 2, también denominadas oscilaciones de paridad, con los valores máximos próximos al cuanto de conductancia. Mientras la mayor parte de los trabajos sitúan los máximos en N impar, algunos encuentran justamente lo contrario. Existe, no obstante, un consenso creciente en que la forma de acoplar los electrodos y la cadena (la cara de la superficie de acoplo, el número de átomos enlazados, el ángulo del cono de acoplo) puede determinar la fase de las oscilaciones^{27,28}.

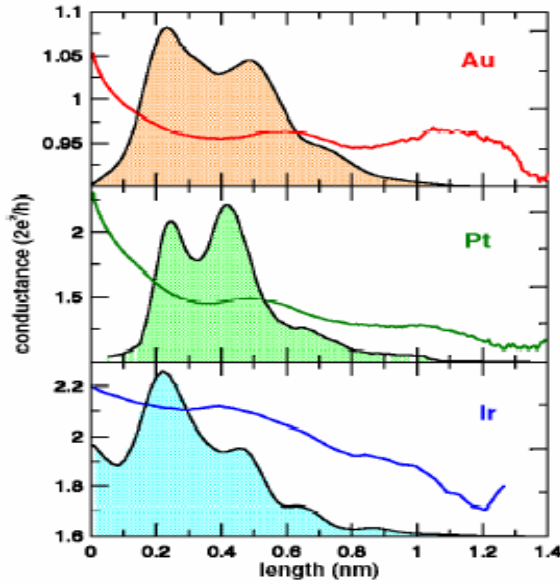
En contraste con los resultados anteriores, Thygesen *et al.*²⁹ mostraron mediante cálculos *DFT* que la conductancia de cadenas de aluminio oscila también, pero con un período de 4 átomos.

Sin embargo, no ha sido hasta 2003 cuando se ha tenido constancia experimental de las oscilaciones de paridad, a la luz de los experimentos realizados por Smit *et al.*³⁰ en cadenas de oro, platino e iridio.

Mediante el uso de *MCBJ* y de *STM* de baja temperatura para el oro se miden los cambios en la conductancia de cadenas de Au, Pt e Ir durante el proceso de estiramiento de los mismos. Las muestras tienen una pureza del 99.998%, 99.998% y 99.98%, respectivamente y son manipuladas en vacío criogénico a 4.2 K. Para diferenciar el comportamiento intrínseco de la cadena de los efectos de las configuraciones estructurales particulares, los experimentos se repiten muchas veces y se hace una estadística. Al alargar el contacto, la conductancia disminuye en escalones hasta llegar al último *plateau*, correspondiente al contacto monoatómico. Si se siguen separando los electrodos, existe una probabilidad finita de que se forme una cadena.

En estos experimentos se toman medidas de la conductancia del último *plateau* y de la máxima separación entre electrodos antes de que la cadena se rompa, cuyos resultados se muestran en la Figura 5 para los tres metales. La separación entre los picos del histograma indica la distancia interatómica. Las curvas de conductancia son el promedio de las mismas realizaciones utilizadas para construir el histograma.

En el caso del oro, con una conductancia en torno a G_0 , observamos una oscilación de pequeña amplitud cuyo período concuerda con el doble de la distancia interatómica, con mínimos para número par de átomos en la cadena y máximos para los impares. El platino tiene una conductancia de $\approx 2 G_0$ para el contacto atómico y disminuye hasta $1.5 G_0$ para la cadena. Presenta, asimismo, oscilaciones de tipo par – impar, además de un decrecimiento global de la conductancia al aumentar el número de átomos. El iridio, finalmente, tiene un comportamiento similar al del platino, con mayor conductancia, oscilaciones peor definidas y menor probabilidad de obtener cadenas.



| Metal | d (nm) | $p/2$ (nm) |
|-------|-----------------|-----------------|
| Au | 0.25 ± 0.02 | 0.24 ± 0.02 |
| Pt | 0.23 ± 0.02 | 0.25 ± 0.03 |
| Ir | 0.22 ± 0.02 | 0.23 ± 0.04 |

Tabla 1. Distancia entre los picos del histograma para los tres metales y semiperíodo de la oscilación de la conductancia.

Figura 5. Conductancia promediada frente a la longitud del último *plateau* en cadenas de Au, Pt e Ir. Histogramas de la longitud del *plateau*.

En la Tabla 1 se pueden comparar el espaciado interatómico y el período de la oscilación. En los tres casos el período coincide, dentro del margen de error, con el doble de la distancia interatómica.

Estos experimentos dieron a conocer dos características, si no sorprendentes al menos inesperadas, de las cadenas de platino e iridio. La primera, las oscilaciones de paridad que, en el caso del oro pueden explicarse con modelos sencillos, como el que proponen Smit *et al.* o el que veremos en el siguiente apartado, pero que resulta más difícil de entender en sistemas con conductancia mayor que el cuanto. La segunda, la disminución de conductancia, con una pendiente de $-(0.3 - 0.4) G_0/\text{nm}$, puesto que para una cadena balística la conductancia se mantendría constante con la longitud, salvo por las oscilaciones mencionadas.

4.3 Modelos mínimos para sistemas monovalentes

El comportamiento de la conductancia en un metal con la configuración electrónica del oro, con las bandas $5d$ llenas y la $6s$ semillena, puede explicarse cualitativamente a partir de modelos simples.

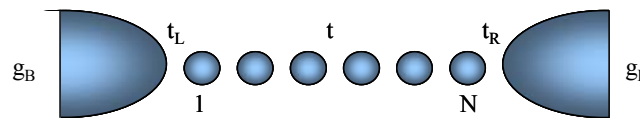


Figura 6. Esquema del modelo. Una cadena de N átomos de longitud y *hopping* t se acopla a dos electrodos, simulados por redes de Bethe, mediante *hoppings* t_L, t_R .

Podemos considerar, por ejemplo, el caso de una cadena lineal finita de N átomos con un orbital por sitio, conectada a dos redes de Bethe idénticas, de

coordinación z_B y *hopping* t_B . Utilizaremos un modelo *TB* con t y $t_{L,R}$ como los *hoppings* a primeros vecinos en la cadena y de enganche entre cadena y redes de Bethe izquierda y derecha, respectivamente.

Puesto que los voltajes que se utilizan experimentalmente (décimas de eV) están dentro de un rango en el que los metales normales se comportan óhmicamente, es una buena aproximación tomar el régimen lineal en la transmisión, haciendo $T(E, V) = T(E_F, 0)$. Como vimos en el Capítulo 2, la transmisión en este modelo se escribe como:

$$T(E) = 4t_L^2 t_R^2 (\text{Im } g_B(E_F))^2 |G_{1N}|^2 \quad (4.1)$$

donde g_B es la función de Green de la red de Bethe, dada por la expresión (2.19), y G_{1N} viene dada en este modelo por:

$$G_{1N} = \frac{\frac{1}{t} \sin \phi \sin((N+1)\phi)}{\left(\sin((N+1)\phi) - \frac{t_L^2}{t} g_B \sin(N\phi) \right) \left(\sin((N+1)\phi) - \frac{t_R^2}{t} g_B \sin(N\phi) \right) - \frac{t_L^2 t_R^2}{t^2} g_B^2 \sin^2 \phi}$$

con $\phi = \arccos\left(\frac{E - \varepsilon_0}{2t}\right)$.

En la Figura 7 se presentan las curvas de transmisión en función de la energía para N entre 1 y 6 átomos y parámetros $z_B = 4$, $t_B = t$.

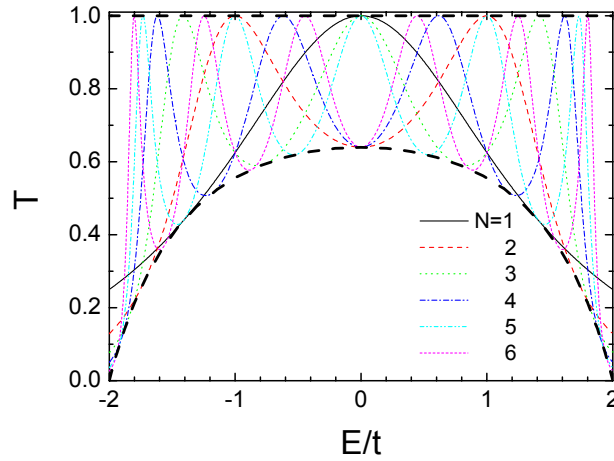


Figura 7. Transmisión en función de la energía para N entre 1 y 6 en el modelo de la Figura 6. En el nivel de Fermi, situado en $E = 0$, encontramos máximos de transmisión para N impar y mínimos para N par. Todas las curvas quedan acotadas entre dos envolventes, que aparecen representadas en trazo discontinuo.

Se observa que en el nivel de Fermi ($E_F = 0$) la transmisión es máxima para N impar, mientras que para N par hay un mínimo en esa energía. La curva para cualquier N está acotada entre las dos envolventes, que también se muestran en la figura, y la conductancia presentará oscilaciones con máximos (mínimos) para N impar (par).

Vimos en el Capítulo 2 que la transmisión en este modelo se escribe simplemente como:

$$\tau = \frac{4\beta}{(1+\beta)^2} \quad (4.2)$$

donde el parámetro β se definía como:

$$\beta = \begin{cases} \left(\frac{t_L}{t_R} \right)^2, & N \text{ impar} \\ \left(\frac{t_L \cdot t_R}{\sqrt{z_B} t_B \cdot t} \right)^2, & N \text{ par} \end{cases} \quad (4.3)$$

Recordemos que, según las condiciones (2.44), la máxima transmisión ($\tau = 1$) en $E = 0$ se alcanza para (i) $t_L = t_R$ para N impar, (ii) $t_L \cdot t_R = \sqrt{z_B} t_B \cdot t$ para N par.

Hemos supuesto en este cálculo que los enganches son simétricos ($t_L = t_R$), lo que fija el valor de $T(E_F)$ en 1 para N impar. Relajar esta condición de simetría, haciendo $t_L \neq t_R$, disminuirá en cierta medida la de transmisión para N impar, pero no cambiará cualitativamente el resultado, a menos que, incidentalmente, modifiquemos los *hoppings* de enganche de forma que empiece a cumplirse la condición (ii), en cuyo caso puede introducirse un desfase en las oscilaciones.

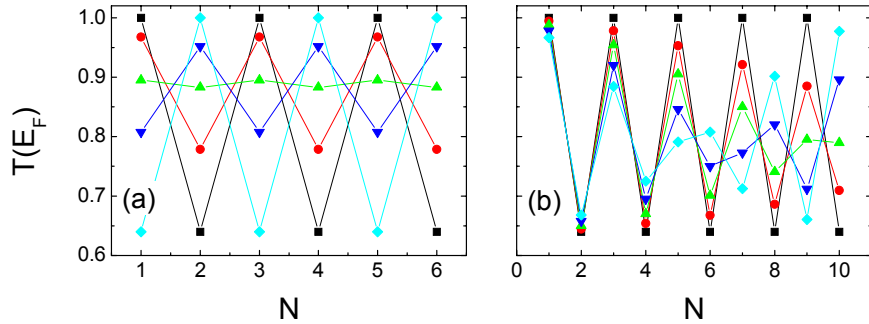


Figura 8. (a) Transmisión al nivel de Fermi en función del número de átomos de la cadena para distintos valores de $t_R/t_L = 1.0$ (■), 1.2 (●), 1.4 (▲), 1.6 (▼) y 2.0 (◆), manteniendo los demás parámetros constantes y $\epsilon_0 = 0$. (b) Igual que (a) para distintos valores de $\epsilon_0 = 0.0$ (■), 0.1 (●), 0.15 (▲), 0.2 (▼) y 0.25 (◆) y $t_R = t_L$. En todos los casos $t_L = t = t_B$, $z_B = 4$.

Podemos observar claramente este efecto en la Figura 8a, donde se representa la transmisión a nivel de Fermi en función del número de átomos de la cadena para distintos valores del *hopping* de enganche con el electrodo derecho, t_R . En todos los casos tenemos $t = t_B = t_L$, $\epsilon_0 = 0$, $z_B = 4$. Partiendo de una situación simétrica ($t_R = t_L$), comenzamos a aumentar t_R hasta $2 t_L$, lo que equivale a disminuir el parámetro β para N impar desde 1 a 0.25, con la consiguiente reducción de transmisión. En cuanto a N par, con los valores que hemos supuesto, partíamos de $\beta = 0.25$ para llegar a $\beta = 1$, por lo

que nos encontramos con la situación opuesta. En la figura se aprecia cómo varían la amplitud y la fase de oscilación con los distintos valores del *hopping*.

Del mismo modo, relajar la imposición de llenado mitad, variando la energía de sitio en la cadena, tiene efectos sobre las oscilaciones, como se muestra en la Figura 8b. La consecuencia fundamental es introducir una modulación en la amplitud de la oscilación, que produce un cambio de fase para N suficientemente grande. Mientras la desviación sea pequeña, también lo serán las diferencias cualitativas, al menos para cadenas de tamaño medio ($N \leq 10$). Sin embargo, para desviaciones mayores, los cambios de fase en la oscilación aparecen ya para cadenas tan cortas como $N = 5$.

El caso del oro ha sido extensamente estudiado con métodos más sofisticados^{26,31,32,33}, que generalmente reproducen los resultados experimentales, pero basta un modelo tan simple como este para entenderlo.

En cuanto a platino e iridio, metales con los orbitales d parcialmente ocupados y varios canales contribuyendo a la conductancia, el origen de las oscilaciones de paridad no es en absoluto trivial. Puesto que los cálculos de transporte en metales $5d$ se limitan en su mayor parte al oro, hemos realizado un estudio de la conductancia en cadenas de estos elementos, especialmente exhaustivo para el platino. En nuestro análisis hemos combinado cálculos *ab initio* para la energía total del sistema, las fuerzas y la estructura electrónica de la cadena infinita, con un modelo *TB* autoconsistente.

No ha sido hasta un año después de la publicación de nuestros resultados³⁴ cuando se han realizado simulaciones de primeros principios y cálculos de conductancia en cadenas de platino³⁵ con la intención, como en nuestro caso, de explicar los resultados experimentales. Su análisis se limita a cadenas de entre 2 y 5 átomos y profundiza en la relación entre la configuración atómica (ángulos de zigzag y distancias interatómicas) y la conductancia. Si bien los autores consiguen reproducir los resultados experimentales promediando distintas realizaciones, no explican el origen de las oscilaciones de conductancia ni de la pendiente negativa.

4.4 Cálculos *ab initio* en cadenas infinitas

Gracias a la colaboración con A. Saúl (*Centre de Recherche sur les Mécanismes de la Croissance Cristalline, CNRS, Campus de Luminy, Marsella*), hemos tenido acceso a una serie de resultados *ab initio* para cadenas infinitas de oro, platino e iridio, cálculos de energía, de fuerzas y de bandas que nos han permitido obtener una información que ha resultado imprescindible en nuestro trabajo.

Estos cálculos han sido realizados con el código WIEN 97³⁶, que utiliza el método *FP – LAPW* (Full Potencial Linearized Augmented Plane Wave). Este método es uno de los más exactos en cálculos de estructura electrónica en cristales. Basado en la Teoría del Funcional de la Densidad (*DFT*) para el tratamiento del intercambio y la correlación, utiliza, en nuestro caso, una aproximación *LDA* con la representación de Perdew y Wang³⁷ para la parte de correlación.

De esta forma han sido calculadas la energía total y la fuerza en cadenas infinitas con la geometría de la Figura 9, comparando los resultados con y sin zigzag para oro, platino e iridio en función de la distancia interatómica y del ángulo.

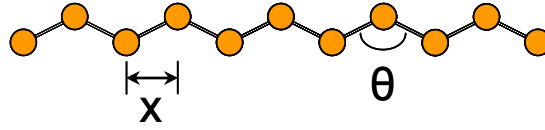


Figura 9. Definición del ángulo θ y del parámetro x para la geometría con zigzag. Para el hilo recto x es simplemente la distancia entre átomos.

4.4.1 Energía total

En la Figura 10 se muestran las curvas de la energía en función de la proyección de la distancia interatómica en la dirección longitudinal, x , que, aunque no corresponde a la distancia interatómica real es la que puede inferirse de las medidas experimentales. Para cada distancia interatómica se ha calculado la energía para distinto ángulo, θ , entre ellos $\theta = 180^\circ$. En la figura se representa el resultado para la cadena lineal y para el ángulo que minimiza la energía, que aparece en el panel superior.

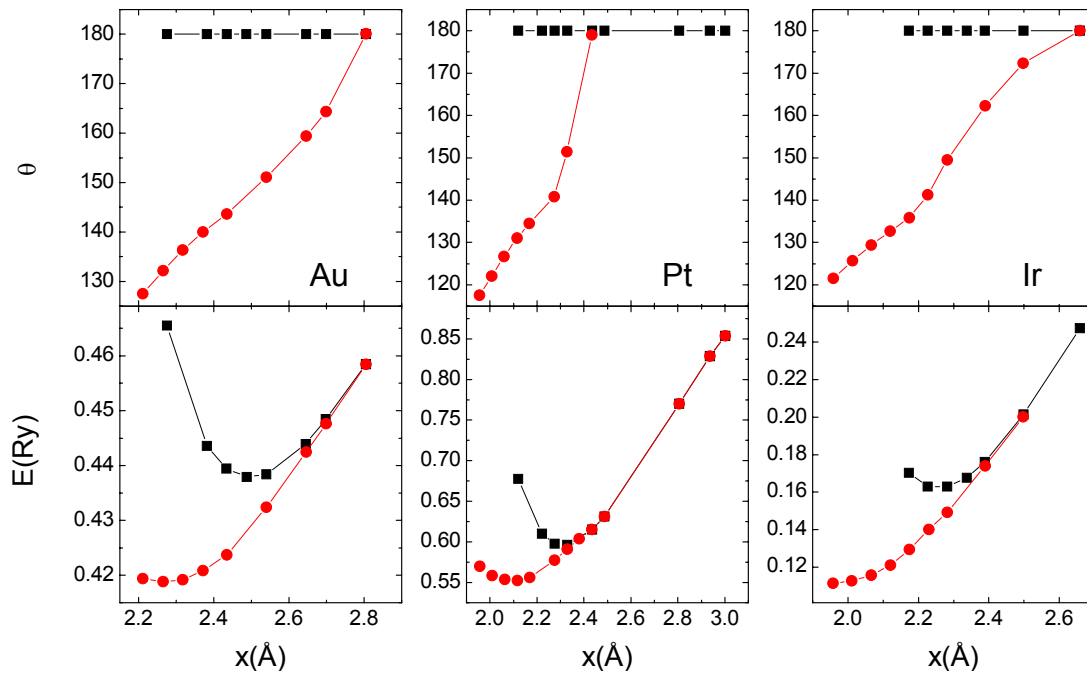


Figura 10. Energía *ab initio* de la cadena infinita de Au, Pt e Ir en función de la proyección longitudinal de la distancia interatómica para geometría lineal (cuadrados) y zigzag (círculos). El grado de zigzag es el que minimiza la energía y se muestra en el panel superior.

Observamos que para x pequeño el zigzag es siempre la geometría más estable. Esto es, al comprimir una cadena infinita lineal inicialmente en equilibrio, los átomos tienden a mantener invariable la distancia interatómica a expensas de generar un

plegamiento en forma de zigzag.

En el caso del oro, el zigzag es de mínima energía en un amplio rango de x , aproximadamente hasta 2.70 Å, a partir del cual se hace más estable la cadena lineal. En ese rango la distancia interatómica real para el zigzag no baja de 2.47 Å para $x = 2.21$ Å y $\theta = 127.4$, bastante cercano al mínimo de la estructura lineal, situado en 2.56 Å. El mínimo del zigzag corresponde a $x = 2.27$ Å, $\theta = 132^\circ$ y $a = 2.48$ Å.

En el platino es más estable el zigzag hasta $x = 2.40$ Å, con su mínimo en $x = 2.12$ Å ($\theta = 131^\circ$, $a = 2.33$ Å) y la distancia lineal de equilibrio es, igualmente, de 2.33 Å. En este caso el zigzag siempre mantiene la distancia interatómica por encima de 2.28 Å.

En el iridio, por último, la cadena lineal es de mínima energía para estiramientos superiores a 2.40 Å, con un mínimo en 2.27 Å. El zigzag tiene una distancia de equilibrio de 2.24 Å, correspondiente a $x = 1.96$ Å y $\theta = 122^\circ$.

Además de las geometrías de mínima energía, han sido calculadas las distancias de máxima tensión antes de la rotura de la cadena infinita, que aparecen recopiladas junto a las distancias interatómicas de equilibrio para la cadena lineal en la Tabla 2.

| Metal | Equilibrio a_0 (Å) | Máxima tensión a_B (Å) |
|-------|-------------------------|-----------------------------|
| Au | 2.56 | 2.97 |
| Pt | 2.33 | 2.86 |
| Ir | 2.27 | 2.80 |

Tabla 2. Distancias interatómicas *ab initio* de equilibrio y de máxima tensión para las cadenas infinitas lineales de oro, platino e iridio.

4.4.2 Bandas de la cadena infinita

Una vez conocidos los rangos de distancias interatómicas razonables para nuestros cálculos, resulta conveniente analizar en profundidad la estructura de bandas de la cadena infinita para averiguar las simetrías que existen, las bandas relevantes al nivel de Fermi y el efecto del estiramiento. Podremos, asimismo, utilizar estas bandas para obtener el conjunto de parámetros que introduciremos en nuestro modelo *TB* y para estudiar la distribución de cargas.

En la Figura 11 se muestran las bandas de la cadena infinita de platino y su carácter orbital para una distancia interatómica intermedia, $a = 2.48$ Å. Existen seis bandas, tres de ellas doblemente degeneradas, pero dos quedan muy por encima del nivel de Fermi, situado en 0. Podemos observar un *gap* de anchura ≈ 2 eV entre estas dos bandas y el resto.

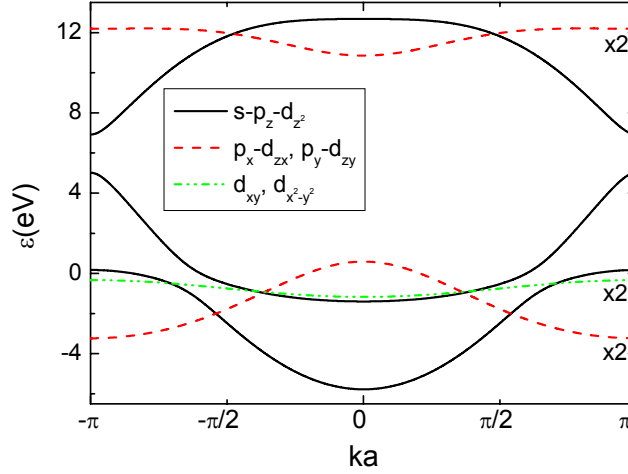


Figura 11. Bandas de la cadena infinita de platino con distancia interatómica $a = 2.48 \text{ \AA}$. El nivel de Fermi está situado en 0. Las tres bandas doblemente degeneradas aparecen señaladas y el tipo de línea indica su carácter orbital.

A continuación estudiaremos las bandas de cadenas infinitas de oro, platino e iridio para distintas distancias interatómicas. En todos los casos se muestran las bandas correspondientes a las distancias de equilibrio y de máximo estiramiento. Las bandas han sido etiquetadas según el número cuántico m , proyección del momento angular en la dirección de la cadena. La diferencia fundamental entre los tres metales es un desplazamiento relativo de las bandas respecto del nivel de Fermi.

Como observábamos en la Figura 11, encontramos cuatro bandas próximas al nivel de Fermi: dos de carácter $s - p_z - d_{z^2}$ ($m = 0$), una de carácter $p_x - d_{zx}$ ($m = \pm 1$) y una de carácter d_{xy} ($m = \pm 2$), estas dos últimas de degeneración 2. Veremos cómo al aumentar la distancia interatómica las bandas se hacen menos dispersivas y la carga se redistribuye.

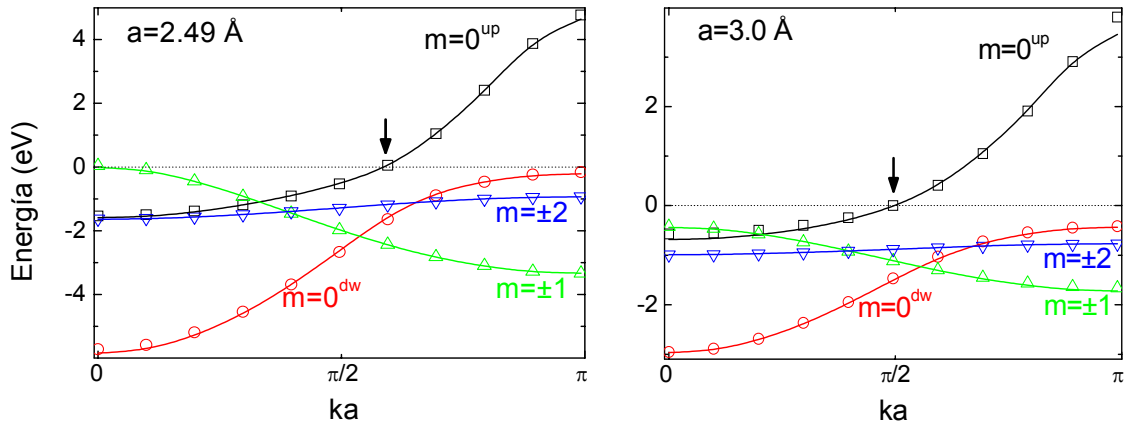


Figura 12. Bandas de la cadena infinita de oro próximas al nivel de Fermi (señalado mediante una línea de puntos) para distancias interatómicas de equilibrio (izda.) y de máxima tensión (dcha.). Las bandas están etiquetadas según su momento angular, m , y la flecha indica k_F .

En el oro existen dos bandas completamente llenas ($m = 0^{dw}$ y $m = \pm 2$), $m = \pm 1$ está casi llena, con carga 0.96×2 , y $m = 0^{up}$ tiene una carga de 0.58. Al estirar, las bandas se hacen menos dispersivas y $m = 0^{dw}$ y $m = \pm 1$ bajan respecto del nivel de Fermi, completándose esta última. Para compensar la ganancia de carga, la banda $m = 0^{up}$ sube en energías y queda medio llena. La elongación del enlace se traduce en una transferencia de carga $sp \rightarrow d$ entre la situación de equilibrio ($sp = 0.68$, $d = 4.82$) y la de máximo estiramiento ($sp = 0.54$, $d = 4.96$).

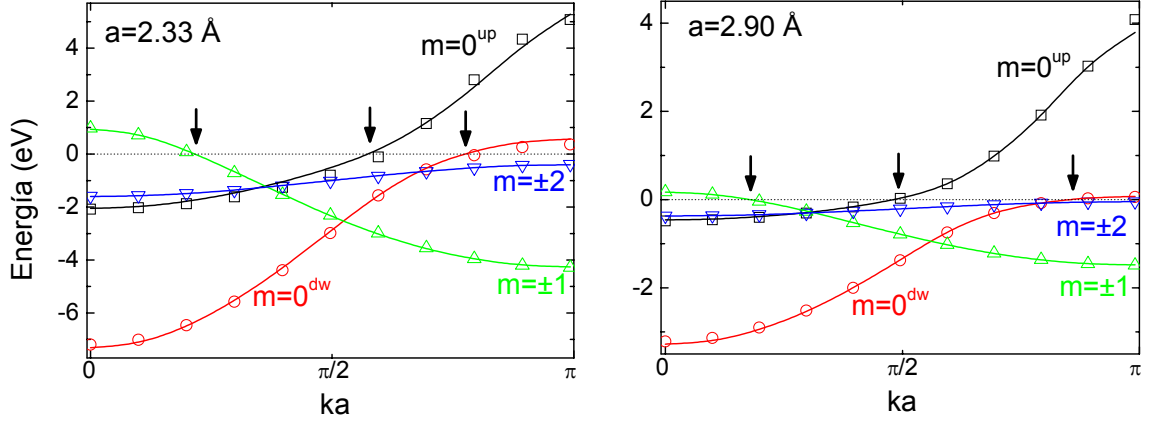


Figura 13. Bandas de la cadena infinita de platino para distancias interatómicas de equilibrio (izda.) y de máxima tensión (dcha.). En este caso tres bandas cruzan el nivel de Fermi.

En el platino, para la distancia interatómica de equilibrio existen tres bandas que cruzan el nivel de Fermi: $m = \pm 1$ y las dos $m = 0$. La banda $m = \pm 2$ permanece siempre completamente ocupada muy cerca del nivel de Fermi y es la más plana de todas. Advertimos, además, que las bandas $m = \pm 0^{dw}$ y $m = \pm 1$ tienden a llenarse completamente al estirar, mientras que la $m = \pm 0^{up}$ se vacía hasta llegar al llenado mitad, fijando su k_F en $\pi/2a$, lo que en cómputo de carga resulta en una transferencia de carga sp a d , como en el caso del oro.

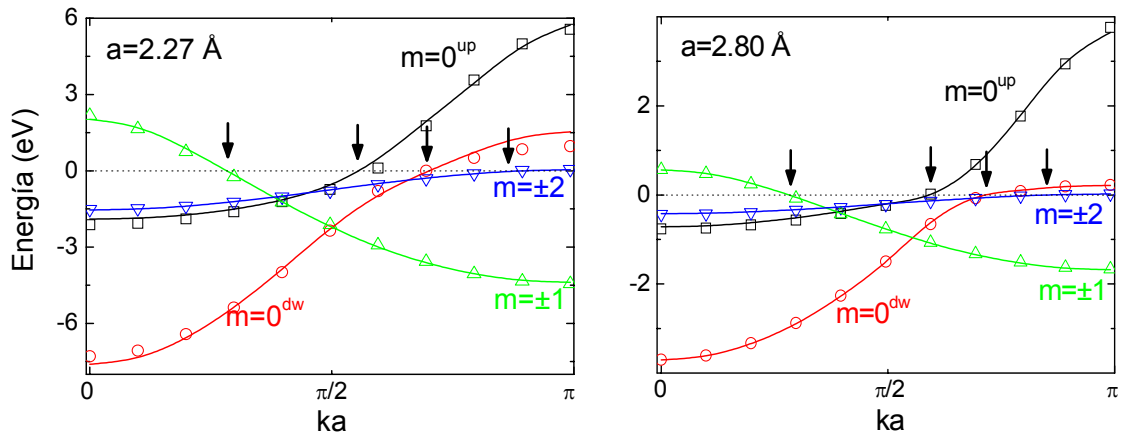


Figura 14. Bandas de la cadena infinita de iridio para distancias interatómicas de equilibrio (izda.) y de máxima tensión (dcha.). Encontramos cuatro bandas que cruzan el nivel de Fermi en los puntos señalados con flechas.

En el iridio, a diferencia de los dos casos anteriores, no se observa una evolución significativa en las bandas a lo largo del proceso de estiramiento. A pesar de que las bandas se hacen menos dispersivas y existe cierta redistribución de carga, los k_F de las tres bandas que cruzan el nivel de Fermi permanecen prácticamente invariables.

En todas las figuras se indica con flechas el punto donde las bandas cortan el nivel de Fermi. Se incluye, además, el resultado del ajuste realizado, que explicaremos a continuación.

4.4.3 Ajuste de bandas TB a bandas ab initio

Como primera aproximación, podemos utilizar en nuestros cálculos parámetros TB adecuados para estructuras de volumen, que se encuentran publicados en la literatura. Sin embargo, si se desea emprender un estudio más profundo, resulta imprescindible emplear un conjunto de parámetros más acorde con nuestro sistema.

Podemos obtener estos parámetros realizando un ajuste de mínimos cuadrados de las bandas TB de la cadena infinita a las bandas *ab initio*. Para ello, utilizamos un Hamiltoniano TB a primeros vecinos con una parametrización de Slater – Koster y una base de orbitales atómicos s , p y d . Así, los parámetros a ajustar serán los *hoppings* (sss , sps , sds , pps , ppp , pds , pdp , dds , ddp y ddd) y los niveles diagonales (ε_s , $\varepsilon_{px}=\varepsilon_{py}$, ε_{pz} , ε_{dxy} , $\varepsilon_{dxz}=\varepsilon_{dzy}$, ε_{dz2}).

Al considerar el eje z en la dirección de la cadena, las direcciones x e y están degeneradas. Para la cadena infinita, el Hamiltoniano 9×9 del sistema se desacopla en tres subsistemas:

(1) Un sistema 3×3 de carácter $s - p_z - d_{z^2}$:

$$\mathbf{h}_1 = \begin{pmatrix} \varepsilon_s + 2 sss \cos(ka) & 2 i sps \sin(ka) & 2 sds \cos(ka) \\ -2 i sps \sin(ka) & \varepsilon_p + 2 pps \cos(ka) & 2 i pds \sin(ka) \\ 2 sds \cos(ka) & -2 i pds \sin(ka) & \varepsilon_d + 2 dds \cos(ka) \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

(2) Dos sistemas 2×2 , degenerados para las direcciones x e y , de orbitales $p_x - d_{zx}$ ($p_y - d_{zy}$):

$$\mathbf{h}_2 = \begin{pmatrix} \varepsilon_p + 2 ppp \cos(ka) & 2 i pdp \sin(ka) \\ -2 i pdp \sin(ka) & \varepsilon_d + 2 ddp \cos(ka) \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

(3) Dos 1×1 , también degenerados, del orbital d_{xy} ($d_{x^2-y^2}$):

$$h_3 = \varepsilon_d + 2 ddd \cos(ka) \quad (4.6)$$

Diagonalizando los sistemas anteriores, obtenemos las relaciones de dispersión, $\varepsilon(k)$. De las seis bandas resultantes (tres de ellas degeneradas), sólo cuatro son relevantes al nivel de Fermi, como veíamos en la Figura 11, quedando las otras dos muy

por encima. En consecuencia, sólo utilizamos esas cuatro en el ajuste.

Realizamos un barrido en todos los parámetros, calculando la cantidad

$$X = \frac{1}{M} \sqrt{\sum_{i=1}^M (\varepsilon_i - \varepsilon_i^0)^2} \quad (4.7)$$

donde M es el número de puntos a ajustar en cada banda, en nuestro caso 11, y ε y ε^0 son las bandas TB y $ab\ initio$, respectivamente.

Con el conjunto de valores que minimizan M , hemos calculado las bandas que aparecen representadas como líneas en las Figuras 12-14, junto con las $ab\ initio$, representadas por símbolos. Podemos apreciar de la comparación cómo con un conjunto de parámetros limitado a los niveles diagonales y a los elementos de *hopping* interatómico a primeros vecinos, el ajuste es excelente.

4.4.4 Cargas de la cadena infinita

Una vez obtenidos los parámetros que mejor ajustan las bandas TB a las $ab\ initio$, podemos calcular la distribución de carga por orbital en la cadena infinita.

Diagonalizando numéricamente el Hamiltoniano 9×9 del sistema, obteníamos las relaciones de dispersión $\varepsilon_i(k)$, que nos permitían representar las bandas. Si prestamos atención ahora a los autovectores, podemos saber de qué forma se *hibridizan* los orbitales en las bandas y sus respectivos pesos. Con éstos podemos calcular, además, las cargas del sistema:

$$n_\alpha = \sum_i \frac{a}{2\pi} \int_{\varepsilon \leq \varepsilon_F} dk \frac{|\mathbf{u}_\alpha^i(k)|^2}{|\mathbf{u}^i(k)|^2} \quad (4.8)$$

donde α corre sobre orbitales, i denota la banda y \mathbf{u}_i es el autovector asociado a $\varepsilon_i(k)$.

Así, además de investigar cómo afecta el estiramiento de la cadena a la distribución de carga en orbitales, podemos obtener unas cargas que nos servirán como referencia en nuestro cálculo posterior.

Habíamos comentado, al estudiar la evolución de las bandas con el estiramiento, que, tanto en el oro como en el platino, tiene lugar una transferencia de carga $sp \rightarrow d$ a medida que aumenta la distancia interatómica. Este efecto, que puede apreciarse claramente en la Figura 15, resultará de fundamental importancia para el comportamiento de la conductancia en el caso del platino.

Al calcular las cargas de la cadena infinita, no siempre se obtiene la carga exacta del metal en cuestión, sino que podemos encontrarnos con un exceso o un déficit de carga. Puesto que utilizaremos la carga sp y d de la cadena infinita para ajustar las cargas de la cadena de nuestro sistema, realizamos, en caso necesario, un ajuste grueso,

moviendo el nivel de Fermi de las bandas ajustadas, de modo que los niveles diagonales se modifiquen ligeramente y recuperemos la carga adecuada. En general, sólo aparecen pequeñas desviaciones de carga (≈ 0.1 e), que dan lugar a un leve corrimiento de niveles.

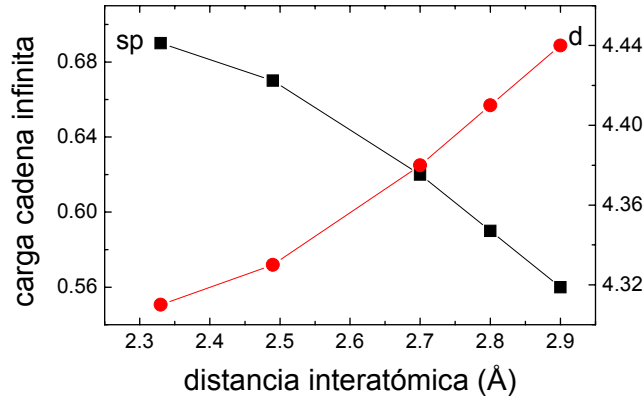


Figura 15. Descomposición de carga *sp* (eje izquierdo, cuadrados) y *d* (derecho, círculos) para cadenas infinitas de Pt, de distancia interatómica comprendida entre la de equilibrio y la de máxima tensión.

4.5 Modelo *TB*

4.5.1 Modelo parametrizado

Como sistema modelo utilizamos una geometría como la de la Figura 16, consistente en una cadena lineal finita acoplada a dos cristales semi – infinitos fcc en la dirección (111).

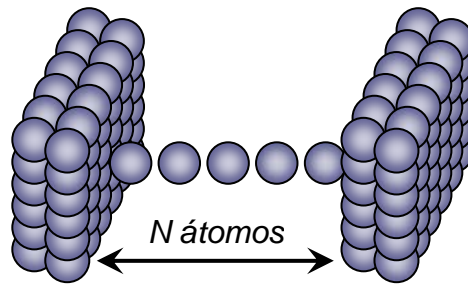


Figura 16. Geometría modelo. Tenemos una cadena de N átomos de longitud conectada a superficies decimadas que simulan electrodos de volumen.

Para describir matemáticamente nuestro sistema utilizamos un Hamiltoniano *TB*, que podemos descomponer como suma de sistemas desacoplados y términos de acoplamiento:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{cadena} + \mathbf{H}_L + \mathbf{H}_R + \mathbf{V}_L + \mathbf{V}_R \quad (4.9)$$

siendo \mathbf{H}_{cadena} y $\mathbf{H}_{L,R}$ los Hamiltonianos de la cadena y de los electrodos izquierdo y derecho, respectivamente, y $\mathbf{V}_{L,R}$ el acoplamiento entre cadena y electrodos. Los términos anteriores vienen dados por:

$$\begin{aligned}\mathbf{H} &= \sum_{i,\alpha} \varepsilon_{i\alpha} \mathbf{c}_{i\alpha}^\dagger \mathbf{c}_{i\alpha} + \sum_{\substack{i \neq j \\ \alpha, \beta}} t_{ij\alpha\beta} \mathbf{c}_{i\alpha}^\dagger \mathbf{c}_{j\beta} \\ \mathbf{V} &= \sum_{\substack{i \in cad \\ j \in L,R}} t_{ij\alpha\beta} \mathbf{c}_{i\alpha}^\dagger \mathbf{c}_{j\beta}\end{aligned}\tag{4.10}$$

donde los índices i, j corren sobre los átomos y α, β sobre los orbitales s, p, d . Puesto que sólo consideramos acoplo a primeros vecinos, los términos de acoplamiento corresponden a los elementos de *hopping* que conectan los extremos de la cadena, átomos 1 y N , con sus tres vecinos en la capa superficial de los electrodos L y R , respectivamente.

Como hemos comentado con anterioridad, los parámetros de nuestro modelo, *hoppings* y elementos diagonales, han sido obtenidos mediante ajustes a las bandas de la cadena infinita para los átomos de la cadena con coordinación 2 y de volumen³⁸ para los electrodos. En cuanto a los parámetros “mixtos”, como los niveles en los extremos de la cadena y los *hoppings* de conexión con los electrodos, los tomamos como si fueran de volumen.

4.5.2 DOS y consistencia de carga

Construimos el Hamiltoniano del sistema aislado y calculamos la función de Green matricial del sistema conectado, introduciendo el acoplo con los electrodos a través de las autoenergías, como vimos en el Capítulo 2.

Con el fin de que la parametrización sea lo más consistente posible con la geometría particular del problema, imponemos neutralidad local de carga en el sistema. Calculando la desviación de las cargas respecto de las de referencia, desplazamos proporcionalmente los niveles diagonales $\varepsilon_{i\alpha}$ de forma individual, en un proceso de autoconsistencia, hasta fijar las cargas sp y d de la cadena a las cargas de la cadena infinita. Imponer la neutralidad de carga de este modo, en orbitales sp y d , en lugar de hacerlo de forma global, evitando así redistribuciones de carga entre orbitales y un corrimiento rígido de los niveles atómicos, resulta de gran importancia en cálculos *TB* de sistemas cuyo entorno local es muy diferente del de volumen, como superficies, constricciones o en presencia de vacantes o defectos³⁹. Cuando las cargas han satisfecho el criterio de convergencia exigido, poseemos los niveles definitivos y estamos en disposición de calcular la conductancia del sistema.

Del mismo modo que en el sistema central, también en las superficies, cuyas funciones de Green obtenemos por decimación, calculamos la carga y realizamos un ajuste en caso de que no coincida con la de volumen. No hay que olvidar que estamos simulando una superficie a partir de parámetros de volumen y es de esperar que en estas condiciones las cargas no sean exactamente las adecuadas. En este caso, sin embargo, nos conformamos con ajustar la carga total por átomo. Por un lado, porque carecemos de unas cargas de referencia para la superficie de un cristal semi – infinito y, en segundo

lugar, porque, si bien queremos un tratamiento lo más cuidadoso posible para el sistema central, podemos utilizar una aproximación más gruesa para las superficies, ya que la conductancia no es muy sensible a la descripción de los electrodos. El cómputo de cargas y ajuste de niveles de las superficies los realizamos como un paso previo, de manera que en nuestro cálculo intervengan los niveles definitivos.

En la Figura 17 se muestran las densidades de estados s , p , d y total de superficie y de volumen de los electrodos de oro, platino e iridio, calculadas con 2971 puntos especiales.

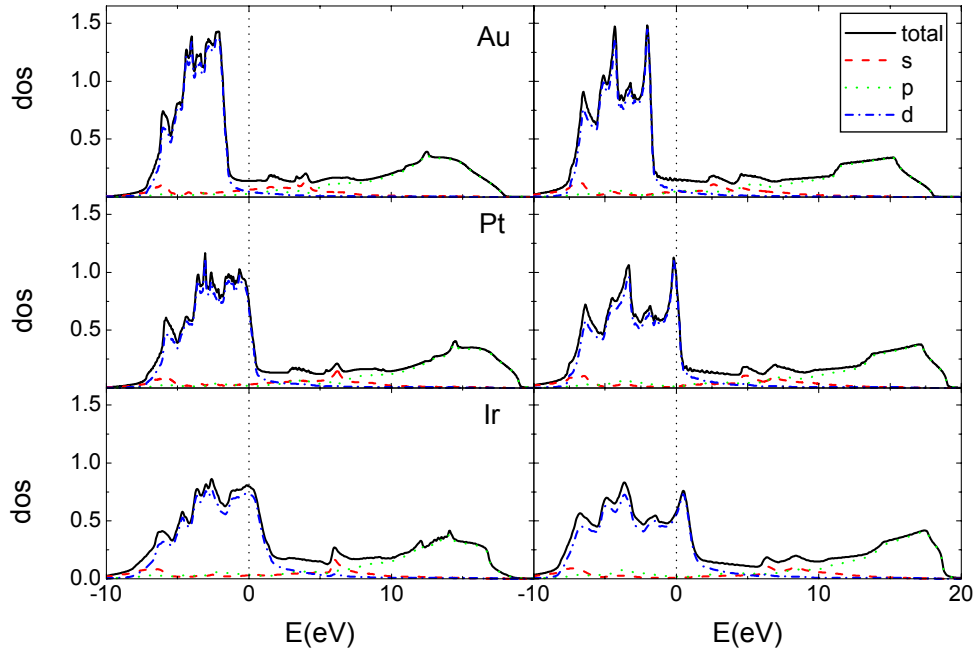


Figura 17. Densidades de estados total, s , p y d de superficie (izda.) y de volumen (dcha.) de los electrodos de Au, Pt e Ir utilizados en el cálculo y simulados por superficies decimadas.

Observamos que la diferencia más importante entre los tres metales es un corrimiento de las bandas d respecto al nivel de Fermi. En el oro están completas, en el platino encontramos el borde de la banda en el nivel de Fermi y en el iridio sólo están parcialmente ocupadas.

4.6 Resultados

4.6.1 DOS y transmisión

En la Figura 18 se representan unas curvas típicas de densidad de estados y transmisión total, correspondientes al átomo central de una cadena de cinco átomos de oro, platino e iridio con distancias interatómicas próximas a las de ruptura. La densidad de estados ha sido descompuesta en sus contribuciones s , p y d y normalizada de forma

que cada una de ellas integre a 1. El nivel de Fermi, situado en $E = 0$, se representa mediante una línea de puntos. Aparece indicado, además, el número de canales con una transmisión relevante para $E = E_F$, para distinguir mejor las diferencias entre los tres metales.

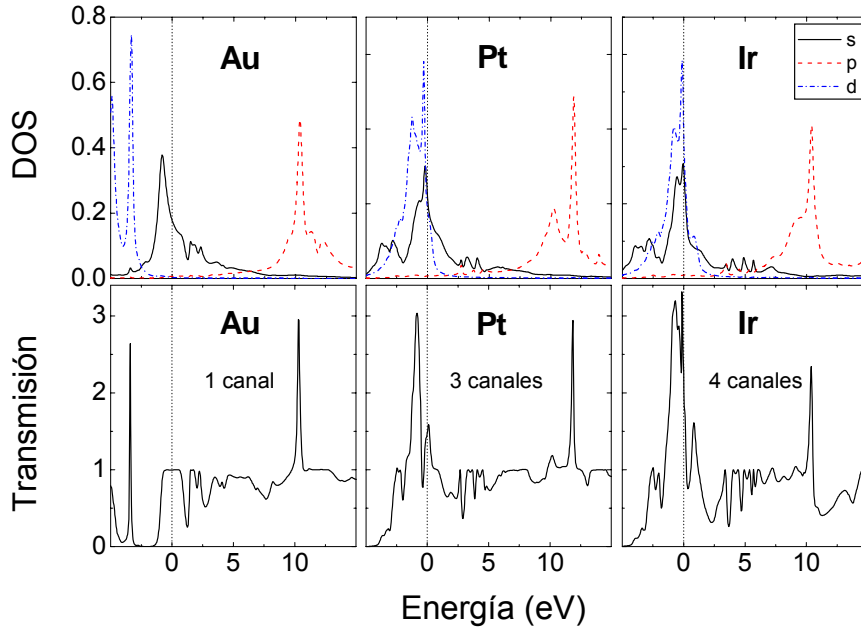


Figura 18. Densidad de estados del átomo central descompuesta en orbitales y transmisión total en cadenas de 5 átomos de Au, Pt e Ir con distancias interatómicas próximas a la de ruptura. El nivel de Fermi se señala con una línea discontinua. Se indica el número de canales que contribuyen a la transmisión.

En el caso del oro, sólo los orbitales s contribuyen de forma apreciable a la densidad de estados en el nivel de Fermi. La banda d está completa y la p se encuentra bastante por encima de E_F . La transmisión total es de 1, con un valor bastante constante en un entorno del nivel de Fermi. Existe un solo canal de transmisión apreciable, correspondiente a la banda $s - p_z - d_{z^2}$ medio llena.

En el platino encontramos el borde de la banda d a la altura del nivel de Fermi, aunque en la figura no se aprecia perfectamente. En este caso, además de los orbitales s , las bandas d casi llenas participan en la transmisión, situándola entre 1 y 2, en función del estiramiento. Hay tres canales, de carácter $s - p_z - d_{z^2}$ ($\tau \approx 0.995$), $p_x - d_{zx}$ y $p_y - d_{zy}$, degenerados estos dos últimos ($\tau \approx 0.19$).

En el iridio las bandas d están menos ocupadas aún, lo que aumenta su protagonismo en la transmisión, añadiendo un cuarto canal a la conductancia, proveniente de la banda $s - p_z - d_{z^2}$ inferior. Las transmisiones de los canales son de 0.983, 0.287 ($s - p_z - d_{z^2}$) y 0.780 ($p_x - d_{zx}$ y $p_y - d_{zy}$). La transmisión total está entre 2 y 3 y el nivel de Fermi se encuentra en una zona de picos muy estrechos, que puede llevar a variaciones importantes de la conductancia.

4.6.2 Efecto del tamaño de la cadena

Para analizar cómo afecta el número de átomos de la cadena a la estructura de la densidad de estados y de la transmisión, hemos representado ambas para cadenas de platino de distancia interatómica $a = 2.50 \text{ \AA}$ y $N = 5, 15$ y 25 átomos.

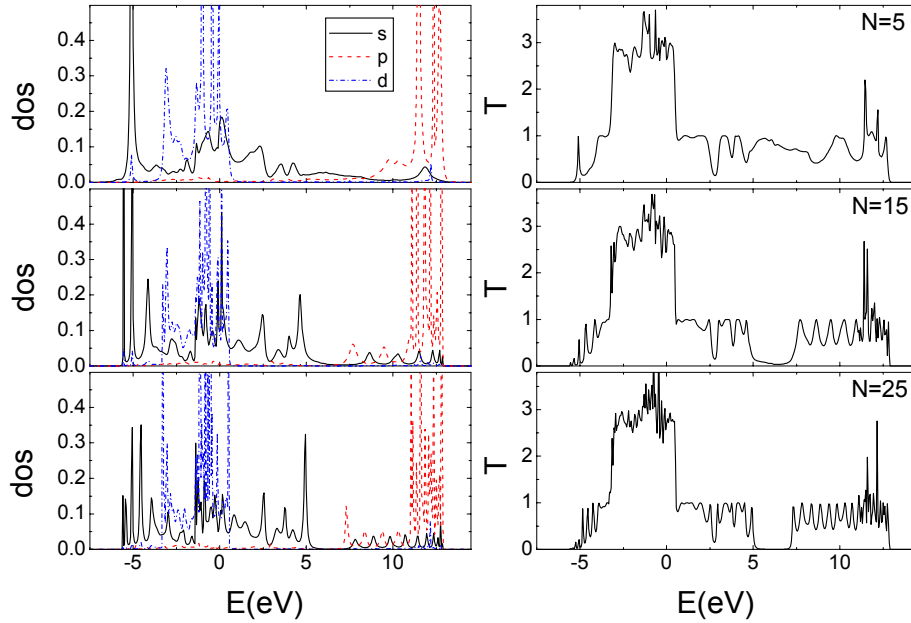


Figura 19. Densidad de estados descompuesta en orbitales y transmisión total para cadenas de 5, 15 y 25 átomos de platino con distancia interatómica $a = 2.50 \text{ \AA}$. El nivel de Fermi se encuentra en $E = 0$.

Lo primero que observamos es que las curvas difieren de las de la Figura 18 en que las bandas están más altas en energías respecto al nivel de Fermi, lo que hace que su contribución a la transmisión sea mayor.

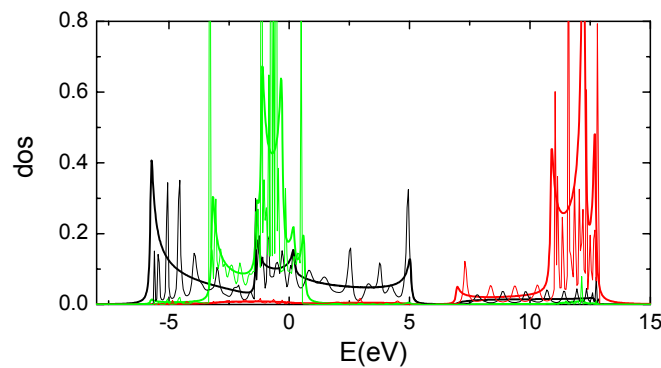


Figura 20. Densidad de estados descompuesta en orbitales de la cadena de 25 átomos de Pt, comparada con la de la cadena infinita (en trazo grueso).

Cuando la cadena es corta obtenemos densidades de estados muy ensanchadas

debido al acoplo con los electrodos. A medida que aumenta el número de átomos en la cadena, disminuye el efecto de los electrodos y aparecen una serie de resonancias, cada vez más estrechas, características de la cadena finita. Además, tiende a abrirse un *gap* de 2 eV de anchura, que podemos asociar con el que encontrábamos en las bandas de la cadena infinita. En efecto, si comparamos la densidad de estados de la cadena de 25 átomos con la de la cadena infinita, encontramos que la anchura de las bandas y la forma global de las curvas, con la salvedad de las resonancias, concuerdan muy bien.

4.6.3 Conductancia en función del número de átomos

Para poder comparar directamente con los resultados experimentales, representamos la conductancia de los tres metales en función del número de átomos de la cadena. Analizamos en primer lugar los resultados para cadenas atómicas con distancias interatómicas próximas a las de equilibrio, predichas por los cálculos *ab initio* para la cadena infinita. A pesar de que la distancia interatómica de equilibrio de cadenas finitas acopladas a electrodos no tiene por qué coincidir con la de cadenas infinitas, como veremos en el Capítulo 6, es de esperar que no difiera mucho y la tomaremos como referencia. En la Figura 21 se muestra la conductancia en función del número de átomos para cadenas de oro, platino e iridio, con distancias interatómicas $a \approx 2.50$, 2.33 y 2.27 Å, respectivamente.

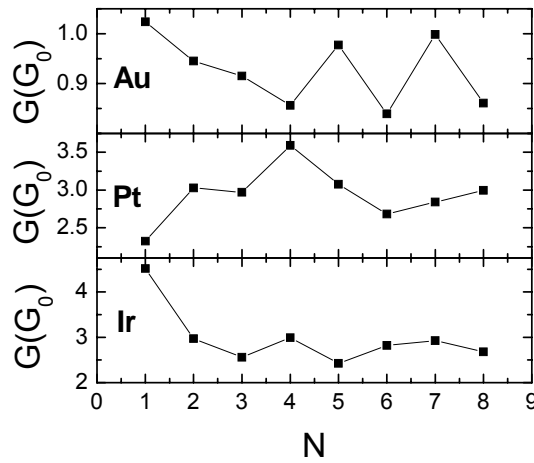


Figura 21. Conductancia en función del número de átomos para cadenas de Au, Pt e Ir con distancias interatómicas de equilibrio ($a \approx 2.50$, 2.33 y 2.27 Å, respectivamente).

Observamos una oscilación de paridad en el oro con máximos en los impares para $N > 3$. Mientras que para las cadenas con N impar la conductancia es cercana al cuanto, para las de N es aproximadamente un 15 % menor. En consecuencia, el comportamiento es análogo al observado experimentalmente, aunque la amplitud de la oscilación ($\approx 0.15 G_0$) es algo mayor.

Para el platino no observamos nada destacable. Las conductancias son muy altas, siempre por encima de $2.5 G_0$, el doble de lo que veíamos en los experimentos. Recordemos que para $N = 2$ la conductancia estaba en torno a $1.5 G_0$, disminuyendo suavemente con N .

En el iridio obtenemos nuevamente valores bastante grandes para la conductancia, entre 2.5 y 3.0 G_0 , mientras que en los experimentos disminuía desde 2.2 G_0 . Podría existir una oscilación con mínimos en los impares que desaparece rápidamente al aumentar N .

Puesto que los experimentos se realizan a lo largo de procesos de estiramiento de contactos, es natural suponer que las distancias interatómicas pueden ser mayores que las de equilibrio. Por este motivo, hemos analizado el comportamiento de la conductancia para distancias interatómicas crecientes hasta la distancia máxima antes de la ruptura (Figura 22). De este modo, averiguaremos cómo dependen los resultados de la distancia interatómica y si en algún caso es posible reproducir lo observado experimentalmente.

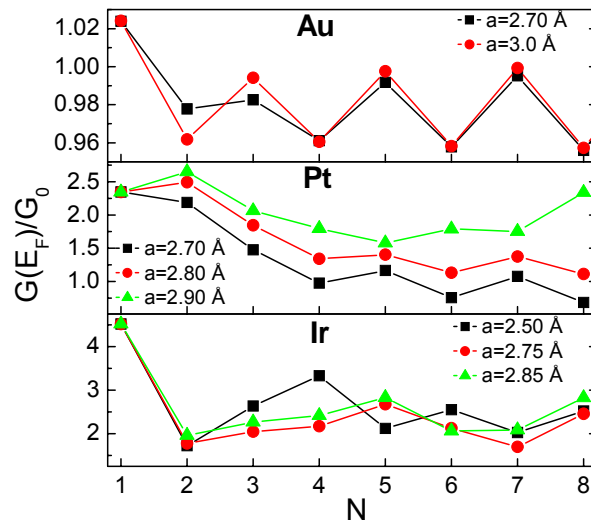


Figura 22. Conductancia a nivel de Fermi (en unidades de G_0) para Au, Pt e Ir y distintos estiramientos, cuyas distancias interatómicas aparecen indicadas en las leyendas.

Se aprecia en el oro una oscilación par – impar de pequeña amplitud ($\approx 0.04 G_0$) con máximos en los impares y muy robusta frente al estiramiento. El único canal que contribuye a la conductancia está asociado a la banda semillena $m = 0^{up}$ y tiene carácter predominantemente sp_z . Esta oscilación concuerda con lo predicho por modelos sencillos en la sección 4.3. De hecho, si representamos la transmisión en función de la energía en un entorno del nivel de Fermi para distintos valores de N , obtenemos una curva que recuerda mucho a la que veíamos para el modelo con las redes de Bethe (ver Figura 23). Se observa que para N impar $T(E)$ tiene siempre un máximo muy cercano a 1, bastante constante alrededor de E_F . Para N par, sin embargo, se tiene en todos los casos un valor $\approx 4\%$ más pequeño.

La conductancia del platino, sin embargo, se ve bastante afectada por el estiramiento, debido a que la estructura de bandas cambia de forma continuada hasta que la cadena se rompe. Si bien con distancias interatómicas menores que 2.70 Å no distinguíamos una tendencia clara, al tensar la cadena por encima de $a \approx 2.80$ Å se empieza a vislumbrar un decaimiento superimpuesto. El rango de valores de la conductancia es, además, similar al que se mostraba en la Figura 5, partiendo de $G \approx 2.4$

G_0 para el contacto monoatómico y disminuyendo al aumentar N , con una amplitud de oscilación en torno a $0.2 G_0$.

Sobre el iridio podemos comentar que el estiramiento tiende a situar G entre 2 y $2.5 G_0$, pero no se aprecia en nuestros resultados un decrecimiento constante en función de la longitud, como parece observarse en los resultados experimentales de Smit *et al.*.

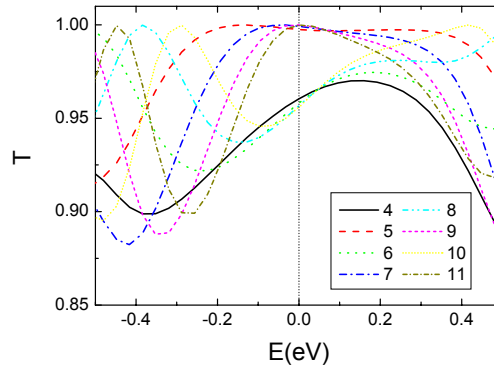


Figura 23. Transmisión en función de la energía en un entorno de E_F , situado en 0, para cadenas de oro con N entre 4 y 11.

4.6.4 Conductancia en cadenas atómicas largas

Con la intención de indagar en el comportamiento del platino y del iridio, hemos analizado la descomposición en autocanales de la conductancia de cadenas muy largas (hasta $N \approx 30$). A pesar de que actualmente las cadenas más largas que se obtienen experimentalmente no suelen superar los 8 átomos, es interesante investigar teóricamente la evolución de la conductancia en estos sistemas, ya que ésta revela información importante. Aunque nos vamos a centrar en los casos del platino y el iridio, hemos incluido por completitud los resultados para el oro, que se muestran en la Figura 24.

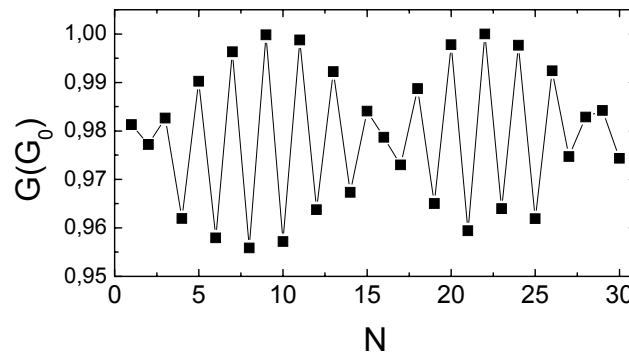


Figura 24. Conductancia en función del número de átomos para cadenas atómicas de oro con distancia interatómica $a \approx 2.70 \text{ \AA}$.

Observamos una oscilación de paridad modulada por una función de apariencia

sinusoidal. En un principio los máximos corresponden a N impar, pero cada 15 átomos, aproximadamente, tiene lugar un cambio de fase. Este tipo de comportamiento ha sido observado recientemente en cálculos *ab initio* de cadenas de Na, realizados por Major *et al.*, que lo relacionan con la forma de conectar la cadena a los electrodos. En nuestro caso podemos explicar este efecto como una consecuencia de la distribución de carga en los orbitales de los átomos de la cadena. La banda s tiene un llenado superior a 0.5 electrones, del orden de 0.6 en promedio, lo que introduce una modulación en la curva de la conductancia frente a N , que puede llegar a invertir la fase de las oscilaciones para N suficientemente grande, como señalábamos en la Figura 8b para el modelo mínimo.

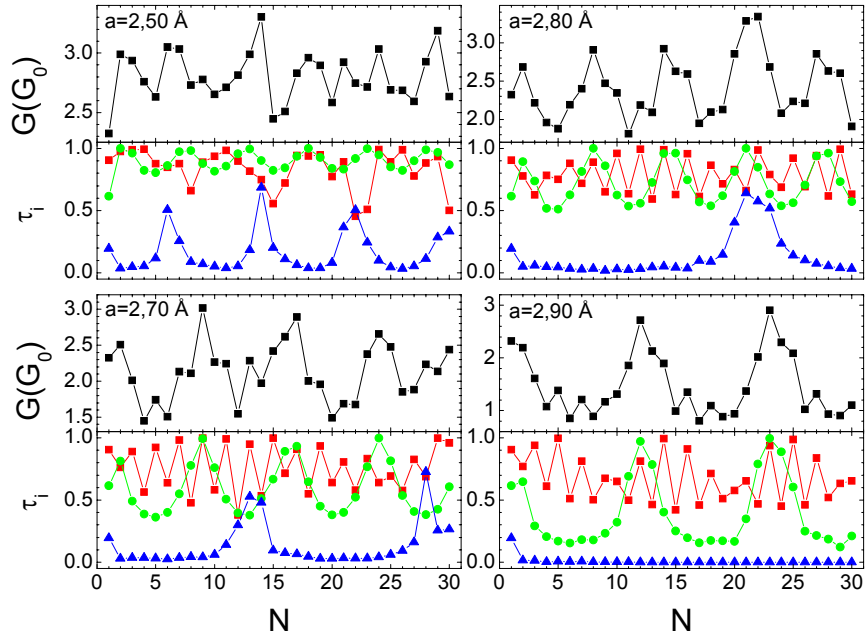


Figura 25. Conductancia total (paneles superiores) en $E = E_F$ y descomposición en canales (paneles inferiores) para cadenas de platino con distancias interatómicas de 2.50, 2.70, 2.80 y 2.90 Å. Los canales etiquetados como $m = 0^p$, ± 1 y 0^w se representan mediante cuadrados, círculos y triángulos, respectivamente.

En la Figura 25 se muestran la conductancia y los canales para cadenas de platino con distancias interatómicas de 2.50, 2.70, 2.80 y 2.90 Å. Aparecen dos canales de carácter $s - p_z - d_{z^2}$ y dos degenerados $p_x - d_{zx}$ y $p_y - d_{zy}$, de los que sólo se muestra uno. En la conductancia total se aprecia cierto patrón periódico para $a > 2.70$ Å. Sin embargo, analizando los canales podemos observar también algunas características comunes a todos los casos.

Todos los canales oscilan con un período que viene determinado por el k_F de su banda asociada en la cadena infinita. Para $a = 2.5$ Å la oscilación de menor período ($p \approx 5 - 6$) corresponde al canal $m = \pm 1$, mientras que los dos canales $m = 0$ tienen períodos de 7 – 8 átomos. Para los otros casos tenemos una oscilación de período 2 del canal proveniente de la banda $m = 0$ que, para $a > 2.70$ Å, ya ha fijado su k_F en la condición de llenado mitad. Como vemos, mientras que para $a = 2.70$ Å los máximos están en los pares, para $a = 2.80$ Å están en los impares y para $a = 2.90$ Å la fase cambia cada 10 átomos. El canal degenerado tiene una oscilación muy bien definida en todos los casos y

de amplitud constante con N . Tanto la amplitud como el período de esta oscilación parecen aumentar con la distancia interatómica. El cuarto canal, asociado a una banda casi completa, es muy dependiente de la consistencia de carga, puesto que al ser la banda casi plana en torno al nivel de Fermi, un leve corrimiento de niveles puede originar un cambio importante en k_F y, por tanto, en el período de oscilación. Para $a = 2.5 \text{ \AA}$ tiene un período del mismo orden que el de los otros canales, que aumenta hasta 14 para $a = 2.70 - 2.80 \text{ \AA}$ y el canal permanece cerrado para $a = 2.90 \text{ \AA}$.

En consecuencia, el comportamiento que habíamos observado en la Figura 22 es la combinación de varias oscilaciones de distinto período y el decaimiento global no es tal, sino el comienzo de una oscilación de gran período que, en cadenas cortas como las obtenidas experimentalmente, no llega a apreciarse.

Procedemos del mismo modo con el iridio y representamos sus canales para $a = 2.50$ y 2.75 \AA en la Figura 26. Debemos recordar que en este caso siempre teníamos tres bandas parcialmente ocupadas (una de ellas degenerada), ninguna semillena y todas con k_F similar. Puesto que ahora resulta complicado asignar a simple vista un período a estas oscilaciones, hemos realizado un ajuste bastante grueso a una función periódica de tipo $A+B\cos^2(\pi N/p+\phi)$, que aparece en trazo discontinuo en la figura. Lo único que nos interesa de este ajuste es extraer la periodicidad de los canales de conductancia, así que no prestaremos atención al resto de los parámetros. En la Tabla 3 se comparan los períodos del ajuste con los calculados a partir del k_F de las bandas de la cadena infinita.

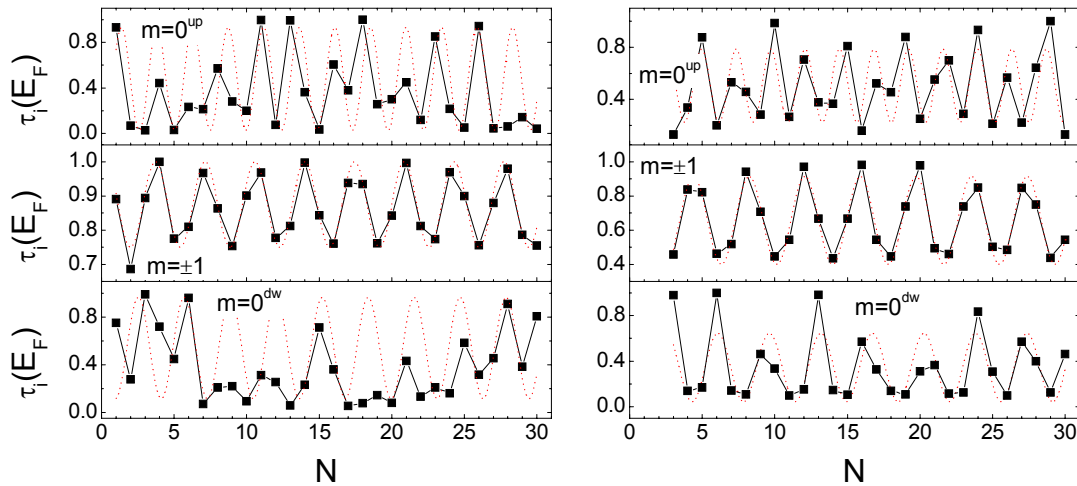


Figura 26. Descomposición en canales de la conductancia en función de N para cadenas atómicas de Ir de distancia interatómica 2.50 (izda.) y 2.75 \AA (dcha.). Se incluye además la curva periódica del ajuste que nos permite estimar el período de oscilación.

De los tres canales existentes, el de periodicidad más destacada y estable es siempre el etiquetado como $m = \pm 1$. Ocurría en el platino y sigue siendo así en el caso más complejo del iridio. Los otros dos canales, por el contrario, tienen un comportamiento mucho menos claro. Podemos distinguirlos analizando en los autovectores la contribución de los orbitales s , p_z y d_{z^2} . Además, comentábamos antes que el nivel de Fermi está en una zona de transmisión de picos muy estrechos, por lo

que el resultado se ve afectado en extremo por cualquier detalle del cálculo, como la elección de η o la consistencia de carga. Aún así, en el caso $a = 2.75 \text{ \AA}$ las periodicidades se observan bien y el acuerdo de los períodos con los de la cadena infinita es muy satisfactorio.

El caso de menor distancia interatómica no es tan claro, aunque el ajuste proporciona unos períodos que están en bastante buen acuerdo con los que sugieren las ocupaciones de las bandas. En cualquier caso, debe tenerse en cuenta que nuestro cálculo se realiza sobre cadenas finitas, conectadas a electrodos tridimensionales y cuyos estados han sido ensanchados para operar mejor con las densidades de estados, por lo que la comparación con los períodos de la cadena infinita no ha de tomarse más que como una orientación.

Al contrario de lo que veíamos para el platino, donde los canales oscilan con períodos muy diferentes, los tres canales del iridio tienen períodos muy parecidos, de modo que al sumarse en la conductancia total se mezclan, perdiéndose todo rastro de periodicidad.

| | $a = 2.50 \text{ \AA}$ | | $a = 2.75 \text{ \AA}$ | |
|--------------|------------------------|---------------|------------------------|---------------|
| | p | $\pi/(k_F a)$ | p | $\pi/(k_F a)$ |
| $m = 0^{up}$ | 2.45 | 2.11 | 2.38 | 2.42 |
| $m = \pm 1$ | 3.43 | 3.34 | 3.83 | 3.68 |
| $m = 0^{dw}$ | 3.16 | 3.17 | 3.55 | 3.57 |

Tabla 3. Comparación del período estimado para la cadena finita de iridio con el obtenido a partir de las bandas de la cadena infinita.

4.7 Robustez de los resultados

Con el objetivo de comprobar en qué medida se ven afectados nuestros resultados por las desviaciones respecto de la geometría ideal de nuestro sistema modelo, hemos analizado el efecto del desorden, de la adiabaticidad del enganche con los electrodos y de la inclusión de zigzag en la cadena. Las tres situaciones han sido abordadas para el caso del platino y ciertas distancias interatómicas, ya que no se pretende más que adquirir una visión global de la importancia de estos efectos. No obstante, dado que el comportamiento del iridio es extremadamente dependiente de las condiciones del cálculo, hemos realizado un tratamiento estadístico, incluyendo desorden en uno de los estiramientos para observar si el promedio resulta más esclarecedor.

4.7.1 Desorden atómico

Introducimos un desorden aleatorio en las posiciones atómicas en la dirección longitudinal a la cadena. De esta forma, podemos simular la existencia de una distribución de distancias interatómicas en el sistema. Controlamos el grado de

desorden mediante un parámetro α que multiplicamos por un número aleatorio acotado entre -0.5 y 0.5 y sumamos a la coordenada z . Como ya hemos comentado, la variación en las coordenadas se traduce en un reescalamiento de los *hoppings* a través de una ley de potencias dependiente de los orbitales involucrados. En nuestro caso hemos tomado $\alpha = 0.2$, que produce un desplazamiento Δz máximo del 10% de la distancia interatómica y una variación máxima de los *hoppings* del 100%.

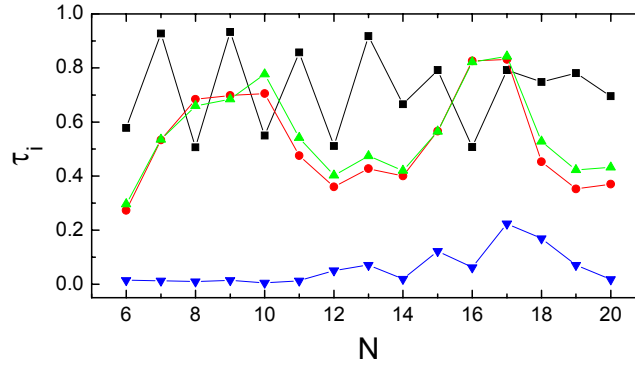


Figura 27. Canales de transmisión para cadenas de platino con $a = 2.80 \text{ \AA}$ y desorden longitudinal ($\alpha = 0.2$). El resultado es el promedio sobre 10 realizaciones.

En la Figura 27 se muestran los canales de conductancia para cadenas largas con $a = 2.80 \text{ \AA}$. Comparando con el caso sin desorden, observamos que la oscilación de paridad se mantiene, así como la periodicidad $p \approx 7 - 8$ del canal degenerado $p_x - d_{zx}$, aunque esta última pierde amplitud y definición. El canal más perturbado es el segundo s, p_z y d_{z^2} , con un comportamiento poco regular. Son estos dos últimos canales los que presentan más dispersión al incluir desorden, debido a la estructura electrónica de los orbitales que contribuyen.

Para evitar que el resultado sea consecuencia de una configuración atómica particular, hemos repetido los cálculos para 10 realizaciones en cada longitud, siendo la curva el promedio. Con una estadística tan pobre, las características de los casos particulares no desaparecen al promediar, sólo se suavizan, pero es suficiente para dar una información cualitativa. En cualquier caso, viendo que los resultados para el sistema ideal son robustos al introducir desorden, incluso con una estadística tan pobre, no nos parece necesario ir más lejos en este análisis.

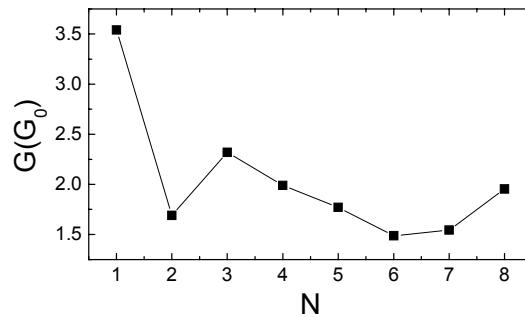


Figura 28. Conductancia de cadenas de iridio con $a = 2.85 \text{ \AA}$ con desorden longitudinal $\alpha = 0.2$. La curva es el promedio sobre 10 realizaciones.

En el caso del iridio, probamos a introducir desorden en condiciones de máximo estiramiento y promediar sobre 10 casos, pero no observamos diferencias importantes respecto de los resultados de realizaciones particulares, como puede verse en la Figura 28. A pesar de que no se aprecia en los cálculos teóricos una oscilación de paridad en el iridio, el comportamiento cualitativo global concuerda bastante bien con las medidas experimentales.

4.7.2 Acoplamiento con los electrodos

Distintos trabajos han tratado la cuestión del enganche entre cadena y electrodos, las disposiciones atómicas más probables y el efecto que las distintas configuraciones tienen en la conductancia^{6,7,28}. Puesto que en nuestro análisis nos hemos limitado a una geometría modelo lo más simple posible, veremos a continuación cómo afecta a nuestras conclusiones la introducción de una capa de tres átomos entre cadena y electrodo, simulando un contacto más adiabático. Es de suponer que los sistemas que verán más alterado su comportamiento son cadenas de pocos átomos. Por este motivo, utilizamos cadenas de $N \leq 8$ y $a = 2.90$ Å. En la Figura 29 se muestran los resultados de conductancia y canales para el contacto perfecto y el promedio con un desorden $\alpha = 0.2$ y 10 realizaciones.

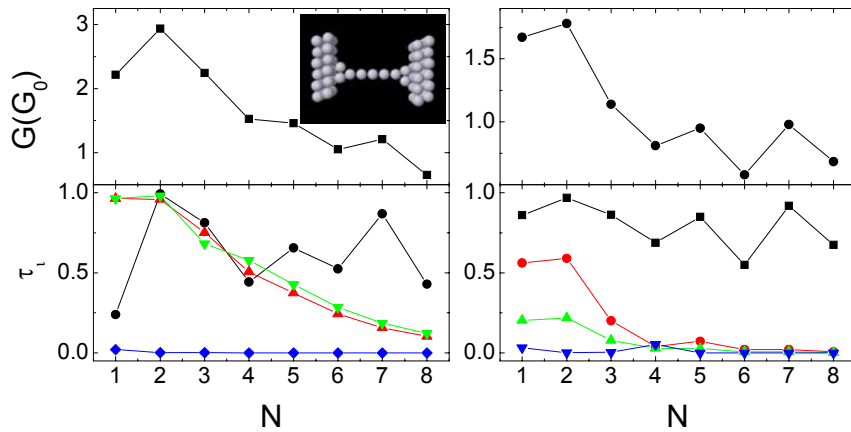


Figura 29. Conductancia y descomposición en canales de cadenas de platino con la geometría del inserto ideal (izda.) y desordenada promediada con 10 realizaciones (dcha.).

Como puede verse, los resultados son parecidos entre sí y similares al de la Figura 25. A partir de $N = 3$ comienza una oscilación de período 2, el cuarto canal permanece cerrado siempre (casi cerrado en el caso desordenado) y podemos apreciar el principio de una oscilación de gran período del canal de carácter $p_x - d_{zx}$. Una vez más, comprobamos que es este canal el que se ve más afectado por la inclusión de desorden, puesto que, además de perder su degeneración, disminuye enormemente su conductancia máxima.

Hemos visto, por lo tanto, que no aparecen diferencias cualitativas entre una y otra geometría. Podría realizarse un análisis mucho más detallado y profundo, pero va más allá de las intenciones de nuestro trabajo.

4.7.3 Zigzag

Puesto que no es descartable la existencia de cierto grado de zigzag, incluso en cadenas bastante estiradas, hemos querido analizar cómo se modifican nuestros resultados cuando se impone en la geometría un zigzag como el de la Figura 9.

Lo hemos probado para cadenas de platino con $a = 2.80 \text{ \AA}$ con el zigzag en el plano xy y en la Figura 30 se muestran los canales de conductancia obtenidos para un ángulo $\theta = 160^\circ$.

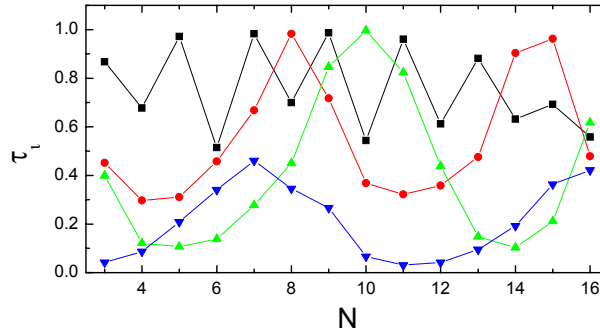


Figura 30. Canales de conductancia para cadenas de platino con $a = 2.80 \text{ \AA}$ y un grado de zigzag $\theta = 160^\circ$.

Al diferenciar las direcciones x e y , los canales de carácter $p_x - d_{zx}$ y $p_y - d_{zy}$ dejan de estar degenerados. Sus períodos son parecidos, pero tienen amplitud y fase diferentes. El canal asociado a la banda semillena sigue manteniendo la oscilación par – impar y el canal menos transmitido ha disminuido su período respecto al caso lineal. Debido a que ahora existen cuatro períodos distintos, la conductancia total pierde el comportamiento regular que tenía entonces.

4.8 Conclusiones

Hemos analizado la conductancia de cadenas atómicas de oro, platino e iridio en distintas condiciones de estiramiento, utilizando un modelo TB de orbitales spd , cuyos parámetros han sido obtenidos a partir de ajustes a bandas *ab initio* de la cadena infinita. Nuestros resultados indican que las oscilaciones de paridad observadas experimentalmente en la conductancia de estos sistemas son consecuencia de la existencia de una banda semillena de carácter predominante s .

El comportamiento del oro, caracterizado por una banda s aproximadamente semillena al nivel de Fermi y un solo canal de conducción, queda explicado de este modo, incluso con modelos muy simples de un orbital por sitio. Resultados recientes de cálculos de primeros principios, realizados por Egami *et al.*⁴⁰, concuerdan de forma excelente con nuestras observaciones. El estiramiento del contacto, simulado por un aumento de la distancia interatómica, no modifica los resultados.

En el caso del platino y el iridio, donde entran en juego los orbitales $5d$ y varios canales contribuyen a la transmisión total, encontramos otras oscilaciones de mayor período, asociadas a las bandas d parcialmente ocupadas. En general, de forma intuitiva, podemos decir que el período de la conductancia en función del número de átomos viene dado por $\pi/(k_F a)$, siendo k_F el vector de onda de su banda asociada y a la distancia interatómica en la cadena. Así, para cadenas estiradas con $a \geq 2.70 \text{ \AA}$, encontramos en el platino un canal de carácter s de período 2 y otros dos, de carácter $p_x - d_{zx}$ (degenerado) y $s - p_z - d_{z^2}$, de períodos mayores. Este último permanece cerrado para distancias interatómicas próximas a la de rotura. El canal de período 2 está asociado a una banda que tiende a quedar semillena a lo largo del proceso de estiramiento, debido a la transferencia de carga que tiene lugar entre los orbitales sp y d . Debido a que los períodos son muy diferentes entre sí, la conductancia total conserva la esencia de estas oscilaciones, presentando a su vez un patrón oscilatorio.

En el iridio, sin embargo, los períodos de los canales son muy similares, todos en un rango entre 2.4 y 3.8, lo que dificulta su apreciación a simple vista y hace que cualquier rastro de periodicidad individual desaparezca de la conductancia total. La complicada estructura de la densidad de estados y la transmisión en torno al nivel de Fermi, con picos muy estrechos, hacen delicado el cálculo y complican el análisis.

Los resultados que hemos presentado corresponden a una geometría lineal ideal. Las desviaciones de esta situación pueden originarse por desorden en las posiciones atómicas y por distorsiones estructurales. Estudios previos indican que la estructura relajada para cadenas de oro corresponde a una configuración en zigzag. Los cálculos *ab initio* de nuestros colaboradores muestran que lo mismo sucede en cadenas de platino e iridio, como ha sido confirmado en cálculos posteriores⁴¹. Al someter estos contactos a un proceso de estiramiento el primer efecto es suprimir el zigzag para comenzar, a continuación, a aumentar la distancia interatómica. La consecuencia más importante del zigzag en la estructura de bandas es la rotura de las degeneraciones $x - y$ presentes en el caso lineal. A pesar de que esto afectaría a los resultados en situaciones cercanas a la de equilibrio, hemos comprobado que nuestras conclusiones principales sobre la aparición de oscilaciones de gran período asociadas a las bandas d siguen siendo válidas.

Por otro lado, las simulaciones de dinámica molecular sugieren una distribución no uniforme de distancias interatómicas en la cadena. Encontramos que este tipo de deformación, así como la inclusión de un desorden moderado en las posiciones atómicas, no da lugar a cambios cualitativos en el comportamiento de la conductancia, mientras permanezca dentro de los rangos predichos.

En relación con las observaciones experimentales, nuestros resultados para oro y platino concuerdan cualitativamente con ellas cuando se trata de cadenas cortas ($N < 7 - 8$). Para averiguar si nuestras predicciones sobre oscilaciones de mayor período son correctas, sería necesario desarrollar técnicas experimentales o adecuar las actuales para permitir la fabricación y estudio de cadenas más largas, así como analizar la descomposición en canales de la conductancia de estos sistemas mediante alguna de las técnicas descritas en el capítulo anterior (medida del *shot noise* o análisis de la estructura *subgap*).

-
- ¹ H. Ohnishi, Y. Kondo y K. Takayanagi, *Nature* **395**, 780 (1998).
- ² A. I. Yanson, G. Rubio Bollinger, H. E. van den Brom, N. Agraït y J. M. van Ruitenbeek, *Nature* **395**, 783 (1998).
- ³ M. R. Sørensen, M. Brandbyge y K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **57**, 3283 (1998).
- ⁴ V. Rodrigues y D. Ugarte, *Phys. Rev. B* **63**, 073405 (2201).
- ⁵ H. Häkkinen, R. N. Barnett y U. Landman, *J. Phys. Chem. B* **103**, 8814 (1999).
- ⁶ M. Okamoto y K. Takayanagi, *Phys. Rev. B* **60**, 7808 (1999).
- ⁷ H. Häkkinen, R. N. Barnett, A. G. Scherbakov y U. Landman, *J. Phys. Chem. B* **104**, 9063 (2000).
- ⁸ T. Ono, H. Yamasaki, Y. Egani y K. Hirose, *Nanotechnology* **14**, 299 (2003).
- ⁹ F. J. Ribeiro y M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **68**, 035423 (2003).
- ¹⁰ P. Jelínek, R. Pérez, J. Ortega y F. Flores, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 046803 (2006).
- ¹¹ S. R. Bahn y K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 266101 (2001).
- ¹² E. Z. da Silva, A. J. R. da Silva y A. Fazzio, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 256102 (2001).
- ¹³ D. Sánchez – Portal, E. Artacho, J. Junquera, P. Ordejón, A. García y J. M. Soler, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3884 (1999).
- ¹⁴ H. Koizumi, Y. Oshima, Y. Kondo y K. Takayanagi, *Ultramicroscopy* **88**, 17 (2001).
- ¹⁵ S. R. Bahn, N. López, J. K. Nørskov y K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **66**, 081405 (2002).
- ¹⁶ S. B. Legoas, V. Rodrigues, D. Ugarte y D. S. Galvão, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 216103 (2003).
- ¹⁷ C. Untiedt, A. I. Yanson, R. Grande, G. Rubio Bollinger, N. Agraït, S. Vieira y J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. B* **66**, 085418 (2002).
- ¹⁸ Tesis de A. I. Yanson, Universiteit Leiden, Holanda (2001).
- ¹⁹ R. H. M. Smit, C. Untiedt, A. I. Yanson y J. M. Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 266102 (2001).
- ²⁰ W. H. A. Thijssen, D. Marjenburgh, R. H. Bremmer, y J. M. van Ruitenbeek *Phys. Rev. Lett.* **96**, 026806 (2006).
- ²¹ P. Pernas, A. Martín – Rodero y F. Flores, *Phys. Rev. B* **41**, 8553 (1990).
- ²² N. D. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1357 (1997).
- ²³ N. D. Lang y Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3515 (1998).
- ²⁴ N. D. Lang y Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 358 (2000).
- ²⁵ H.–S. Sim. H.–W. Lee y K. J. Chang, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 096803 (2001).
- ²⁶ Y. J. Lee, M. Brandbyge, M. J. Puska, J. Taylor, K. Stokbro y R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B* **69**, 125409 (2004).
- ²⁷ P. Major, G. Tichy y J. Cserti, *cond-mat/0411349*.
- ²⁸ P. Major, V. M. García – Suárez, S. Sirichantaropass, J. Cserti, C. J. Lambert, J. Ferrer y G. Tichy, *Phys. Rev. B* **73**, 045421 (2006).
- ²⁹ K. S. Thygesen y K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146801 (2003).
- ³⁰ R. H. M. Smit, C. Untiedt, G. Rubio-Bollinger, R. C. Segers y J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 076805 (2003).
- ³¹ E. G. Emberly y G. Kirczenow, *Phys. Rev. B* **60**, 6028 (1999).

-
- ³² M. Brandbyge, N. Kobayashi y M. Tsukada, *Phys. Rev. B* **60**, 17064 (1999).
- ³³ P. Major, V. M. García-Suárez, S. Sirichantaropass, J. Cserti, C. J. Lambert, J. Ferrer, y G. Tichy, *Phys. Rev. B* **73**, 045421 (2006).
- ³⁴ L. de la Vega, A. Martín – Rodero, A. Levy Yeyati y A. Saúl, *Phys. Rev. B* **70**, 113107 (2004).
- ³⁵ V. M. García – Suárez, A. R. Rocha, S. W. Bailey, C. J. Lambert, S. Sanvito y J. Ferrer, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 256804 (2005).
- ³⁶ P. Blaha, K. Schwarz y J. Luitz, WIEN 97, Vienna University of Technology, Viena (1997).
- ³⁷ J. P. Perdew y Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- ³⁸ D. A. Papaconstantopoulos, *Handbook of the Band Structure of Elemental Solids*, (Plenum Press, New York, 1986).
- ³⁹ S. Sawaya, J. Goniakowski, C. Mottet, A. Saúl y G. Tréglia, *Phys. Rev. B* **56**, 12161 (1997).
- ⁴⁰ Y. Egami, T. Sasaki, T. Ono, H. Goto y K. Hirose, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 2132 (2006).
- ⁴¹ A. M. Asaduzzaman y M. Springborg, *Phys. Rev. B* **72**, 165422 (2005).

5 Efecto de la interacción electrón – fonón en el transporte en cadenas atómicas

En este capítulo hemos analizado el efecto de la interacción electrón – fonón en la conductancia a través de cadenas atómicas. Nuestro modelo nos permite considerar una región central acoplada eléctrica y mecánicamente a electrodos de volumen. Mostraremos que las características asociadas al acoplamiento electrón – fonón pueden ser descritas, en condiciones bastante generales, por funciones universales de los coeficientes de transmisión del sistema. Nuestros resultados predicen que la reducción de conductancia observada en condiciones de transmisión perfecta y debida a la interacción electrón – fonón evoluciona a un aumento de conductancia en sistemas con baja transmisión. Este cambio de comportamiento puede explicarse en términos de una competición entre efectos elásticos e inelásticos.

5.1 Introducción

El estudio de los efectos inelásticos en el transporte electrónico en sistemas nanoscópicos tiene en la actualidad un interés creciente. Experimentalmente, la interacción de los electrones con las vibraciones de la red ha sido analizada en sistemas diversos, entre ellos cadenas monoatómicas de oro^{1,2} y moléculas insertadas en contactos metálicos³. Comprender cómo funciona la interacción electrón – fonón en nanocontactos y cómo afecta a las propiedades de transporte es relevante, no sólo desde un punto de vista fundamental, sino también por la información que puede extraerse, de forma más o menos directa, de los experimentos. Por ejemplo, a partir de las frecuencias de vibración es posible identificar especies adsorbidas no visibles en las imágenes experimentales. Además, dada la alta dependencia de las curvas IV de contactos moleculares con la estructura, las características inelásticas experimentales de la corriente permiten distinguir a posteriori entre varias configuraciones posibles⁴. Por otro lado, las vibraciones tienen consecuencias críticas sobre la estabilidad de cadenas y contactos atómicos.

En 2002 Agraït *et al.*^{1,2} analizaron la conductancia diferencial a voltaje finito de cadenas de oro de hasta 7 átomos de longitud, fabricadas mediante *STM* a 4.2 K. En la Figura 1 aparece la conductancia en función de la separación entre los electrodos, donde se señalan los distintos puntos en los que se ha medido la conductancia diferencial, así como las curvas de G y dG/dV frente al voltaje para los contactos analizados, que han sido clasificados en tres grupos S , M y L , según su longitud, de aproximadamente 1, 3 y 7 átomos, respectivamente.

Los autores observan un comportamiento muy dependiente de la geometría: Mientras que para los contactos más cortos se encuentran rasgos del espectro de fonones

de volumen, para cadenas de varios átomos la curva de conductancia desarrolla un escalón bastante abrupto y simétrico respecto a $V = 0$. En la derivada de la conductancia se aprecia mejor este comportamiento, con un pico muy marcado en voltajes entre 10 y 20 mV y otro de menor amplitud en $V \sim 5$ mV. La simetría de la curva de conductancia y el rango de voltajes en el que aparecen estos efectos hacen pensar en la excitación de fonones longitudinales en la cadena. En la Figura 1d se observa que, al aumentar la tensión en la cadena, se hace mayor la amplitud del salto de conductancia y se desplaza hacia voltajes menores.

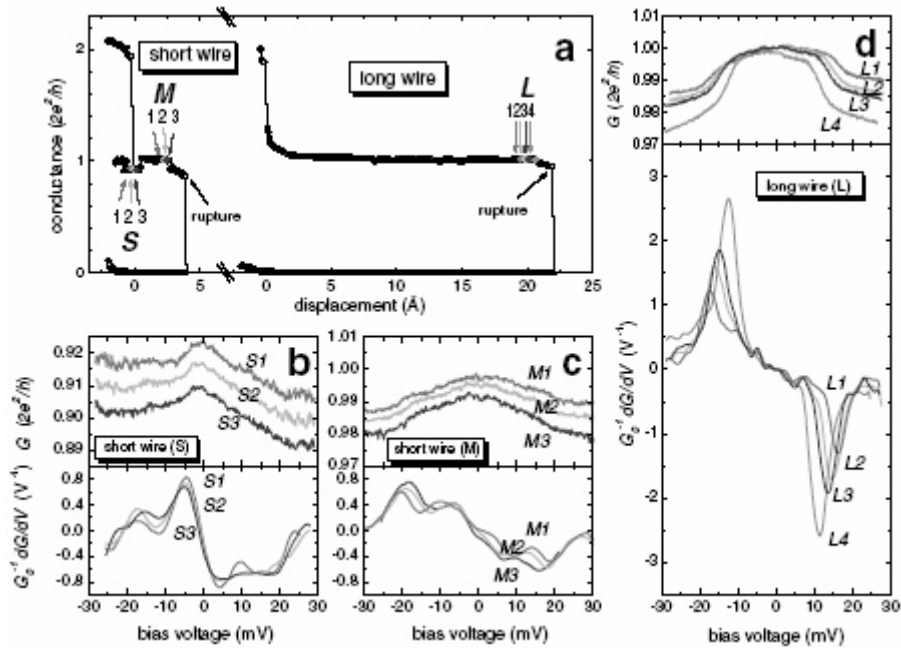


Figura 1. (a) Conductancia en función de la distancia entre electrodos para cadenas cortas (S), de ~ 4 Å, y largas (L), de ~ 22 Å. (b), (c) y (d) Conductancia diferencial y su derivada en los puntos S, M y L, respectivamente, señalados con flechas. Las distintas curvas en cada panel han sido tomadas en intervalos de 0.3, 0.3 y 0.5 Å, respectivamente.

Resultados similares obtienen Smit *et al.* al medir la conductancia diferencial a voltaje finito en contactos de platino con presencia de H_2 . A temperatura cero no hay fonones excitados, por lo que el único mecanismo de interacción entre los electrones y las vibraciones de la red es la emisión de fonones a partir de un cierto voltaje umbral, cuando los electrones adquieren la energía necesaria para excitar un modo fonónico. Durante el proceso el electrón es dispersado, lo que en promedio provoca una disminución de la conductancia en ese voltaje.

Como consecuencia de los experimentos anteriores, que revelan el comportamiento altamente no lineal de la conductancia a voltaje finito en cadenas atómicas y contactos moleculares, una serie de estudios teóricos han analizado estos efectos mediante procedimientos diversos. En general, existe cierta dispersión al decidir cómo introducir el efecto de la interacción electrón – fonón y algunos cálculos, como los basados en la regla de oro de Fermi^{4,5} no resultan adecuados.

Por un lado, encontramos cálculos de primeros principios, como los de Chen *et al.*, que derivan una expresión para la corriente inelástica en términos de funciones de onda de *scattering* e introducen la interacción electrón – fonón al orden más bajo en teoría de perturbaciones. Analizan un contacto puntual de oro y una unión molecular, que revela cuán sensible es la corriente inelástica al enlace entre la molécula y los electrodos. Frederiksen *et al.*⁶ emplean la teoría del funcional de la densidad y el formalismo de funciones de Green de no equilibrio para estudiar la conductancia de cadenas de cuatro átomos de oro en distintas condiciones de estiramiento.

Montgomery *et al.* utilizan un modelo *TB* dependiente de la distancia, que permite describir simultáneamente las propiedades mecánicas y electrónicas de nanocontactos de metales simples⁷. Obtienen los modos de vibración y el acoplamiento electrón – fonón en cadenas relajadas de 9 átomos de oro sometidas a tensión. En la conductancia diferencial observan dos grandes saltos de conductancia, el primero de los cuales, en 15 meV, concuerda con las medidas experimentales, no así el segundo, en 26 meV, al que los autores no encuentran explicación. También con una parametrización *TB*⁸ analizan Viljas *et al.*⁹ el comportamiento de los escalones de conductancia con el número de átomos, la geometría, la tensión y la temperatura en cadenas de oro. Utilizan el formalismo de funciones de Green para calcular la corriente y el orden más bajo en teoría de perturbaciones para el acoplamiento electrón – fonón.

Existen, por último, modelos sencillos^{10,11,12} en los que se deja de lado la estructura detallada del sistema y se realizan ciertas aproximaciones, que permiten simplificar la teoría y obtener algunos resultados analíticos. Así, es posible efectuar un estudio sistemático de la evolución de la corriente inelástica en función de distintos factores, como la temperatura, el acoplamiento o la transmisión del contacto. Generalmente, las condiciones experimentales avalan las aproximaciones realizadas y estos modelos mínimos proporcionan resultados fiables con un coste computacional ínfimo.

No obstante, un rasgo común a la mayoría de los trabajos mencionados es que restringen los fonones a la región central del contacto, considerándola aislada mecánicamente de los electrodos. Como veremos, sólo incluyendo el efecto de los fonones de volumen pueden reproducirse ciertas características experimentales, como la anchura del escalón de conductancia.

En los dos capítulos anteriores han sido analizadas la distribución de canales y las oscilaciones de conductancia de contactos atómicos y hemos comprobado que un ingrediente clave en el transporte electrónico es el conjunto de canales de conductancia. En general, una propiedad de transporte $F(V)$ puede escribirse en la forma

$$F(V) = \sum_n f(V, \tau_n) \quad (5.1)$$

siendo $f(V, \tau)$ la contribución de un único canal y V el voltaje. Lo anterior es aplicable a propiedades en estado normal, como el *shot noise*¹³ o las fluctuaciones de conductancia¹⁴ y a otras en estado superconductor¹⁵. La validez de esta descomposición radica en la gran diferencia que existe habitualmente entre las escalas de energía de las excitaciones electrónicas involucradas, del orden del voltaje aplicado, y el rango típico de energía en que varía la densidad de estados, W_{el} .

Resulta interesante averiguar si una descripción en términos de los coeficientes de transmisión del sistema es aplicable a los efectos de la interacción electrón – fonón, lo que es razonable dado que las energías relevantes en la escala fonónica son de ~ 10 meV, al menos un orden de magnitud menores que las anchuras típicas en contactos metálicos atómicos, $W_{el} \sim 0.1 - 1$ eV.

Partiendo de un modelo *TB* para describir una cadena monoatómica con un orbital por sitio, acoplada mecánica y electrónicamente a electrodos metálicos, realizaremos algunas simplificaciones razonables para tratar de derivar expresiones analíticas que permitan explicar el comportamiento observado experimentalmente por Agraït *et al.*. A diferencia de otros trabajos teóricos, trataremos al mismo nivel la parte fonónica y electrónica, incluyendo el acoplamiento de los fonones de la cadena con las vibraciones de volumen de los electrodos¹⁶. Conviene mencionar, por otro lado, que algunos de los estudios teóricos citados^{10,12}, con métodos y resultados similares a los nuestros, fueron desarrollados paralela e independientemente a nuestro trabajo.

5.2 Modelo teórico

5.2.1 Modelo parametrizado

Empleamos un Hamiltoniano *TB* con un orbital por sitio para describir las propiedades electrónicas del contacto, del mismo modo que hicimos en el modelo del Capítulo 4. Como vimos en el capítulo dedicado a las oscilaciones de conductancia, un modelo tan sencillo permite simular adecuadamente el comportamiento básico del oro. Este procedimiento puede extenderse de forma inmediata para incluir los grados de libertad de los fonones.

Consideramos una geometría como la de la Figura 2, con una cadena lineal de N átomos, conectada electrónica y mecánicamente a dos electrodos. Nuestro modelo permite introducir en el cálculo, no sólo los fonones de la región central aislada, como suele hacerse en la mayoría de los trabajos teóricos, sino también la dinámica de los electrodos.

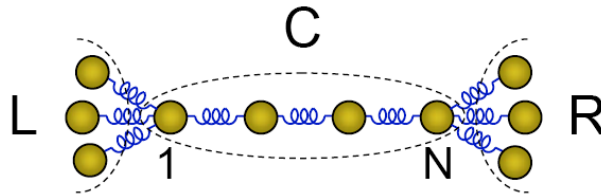


Figura 2. Representación esquemática de una cadena atómica suspendida entre electrodos metálicos. Para describirlo teóricamente, el sistema se descompone en las regiones izquierda (*L*), central (*C*) y derecha (*R*). Las etiquetas 1 y *N* indican los átomos en contacto con los electrodos.

Así, podemos escribir el Hamiltoniano del sistema como una parte electrónica, una fonónica y un término de interacción electrón – fonón:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{el} + \mathbf{H}_{ph} + \mathbf{H}_{e-ph} \quad (5.2)$$

Para la parte electrónica tenemos:

$$\mathbf{H}_{el} = \sum_i \varepsilon_i \mathbf{c}_i^\dagger \mathbf{c}_i + \sum_{i \neq j} t_{ij} \mathbf{c}_i^\dagger \mathbf{c}_j = \sum_{i,j} h_{ij} \mathbf{c}_i^\dagger \mathbf{c}_j \quad (5.3)$$

donde los índices i, j corren sobre los átomos del sistema, puesto que sólo estamos considerando un orbital por sitio. Los niveles diagonales, ε_i , y los *hoppings* a primeros vecinos, t_{ij} , serán escogidos de forma adecuada para simular las observaciones experimentales.

Y para los fonones empleamos la aproximación armónica, que resulta adecuada en este caso:

$$\mathbf{H}_{ph} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2M} + \mathbf{u}_i \mathbf{A}_{ij} \mathbf{u}_j \quad (5.4)$$

donde los desplazamientos atómicos \mathbf{u}_i y los momentos \mathbf{p}_i satisfacen las relaciones de cuantización $[\mathbf{u}_j, \mathbf{p}_k] = i\hbar \delta_{jk}$ y \mathbf{A} es la matriz dinámica del sistema.

En nuestro modelo simularemos las vibraciones atómicas por un sistema de muelles a primeros vecinos, cuyas constantes elásticas podemos fijar para que los modos se ajusten a los resultados experimentales. Así, los elementos de la matriz dinámica vienen dados por:

$$A_{i\alpha, i\alpha} = \sum_{j \in \text{vec}} k_{ij} \frac{(x_{i\alpha} - x_{j\alpha})}{d_{ij}^2}, \quad A_{i\alpha, j\beta} = -k_{ij} \frac{(x_{i\alpha} - x_{j\alpha})(x_{i\beta} - x_{j\beta})}{d_{ij}^2} \quad (5.5)$$

Tanto el Hamiltoniano electrónico \mathbf{h} como la matriz dinámica \mathbf{A} pueden descomponerse como:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_C + \mathbf{H}_L + \mathbf{H}_R + \mathbf{V}_{LC} + \mathbf{V}_{CR} \quad (5.6)$$

describiendo las regiones aisladas central, izquierda y derecha y los acoplamientos entre la zona central y los electrodos, respectivamente.

Para calcular los propagadores fonónicos de las superficies de los electrodos e incluirlos en los del sistema central, resulta útil definir los propagadores retardado y avanzado de manera análoga a sus homólogos electrónicos:

$$\mathbf{D}^{r,a}(\omega) = \frac{\hbar}{2M} \left[(\omega \pm i\eta)^2 \mathbf{I} - \mathbf{A}/M \right]^{-1} \quad (5.7)$$

La expresión anterior es la definición formal de la función de Green electrónica con las sustituciones $\omega^2 \leftrightarrow E$ y $\mathbf{A}/M \leftrightarrow \mathbf{H}$. Podemos identificar los elementos diagonales de la matriz dinámica con los niveles electrónicos y los no diagonales con los *hoppings*. Con el propagador definido de esta manera, calculamos la densidad de estados fonónica como:

$$\rho_i^{ph}(\omega) = \mp \frac{\omega}{\pi} \text{Im } D_{ii}^{r,a}(\omega) \quad (5.8)$$

Así, podemos incluir fácilmente el efecto de los fonones de volumen en el sistema central, definiendo unas autoenergías fonónicas:

$$\Pi_L = \mathbf{K}_{CL} \mathbf{d}_L \mathbf{K}_{LC} \quad (5.9)$$

siendo \mathbf{K}_{CL} la matriz que contiene los elementos no diagonales de la matriz dinámica entre la primera capa de la región central y el electrodo izquierdo. Tenemos, por lo tanto:

$$\mathbf{D}^{r,a}(\omega) = \frac{\hbar}{2M} \left[(\omega \pm i\eta)^2 \mathbf{I} - \mathbf{A}/M - \Pi_L(\omega) - \Pi_R(\omega) \right]^{-1} \quad (5.10)$$

Conviene hacer notar una diferencia importante entre los casos electrónico y fonónico. En el primero los niveles diagonales son idénticos para todos los átomos (salvo que se indique lo contrario), independientemente de su coordinación o de su entorno local. Estos aspectos se tienen en cuenta a posteriori, al retocar los niveles en el proceso de consistencia de carga. Sin embargo, los términos diagonales de la matriz dinámica se construyen sumando a todos los primeros vecinos, por lo que resultan muy dependientes de la coordinación. En este caso, el acoplo con los electrodos no queda totalmente contenido en las autoenergías $\Pi_{L,R}$, sino que afecta además a los términos diagonales de la matriz dinámica de los átomos en contacto con los electrodos. Por este motivo, al formar las matrices dinámicas de los sistemas aislados, tanto electrodos como sistema central, incluimos por adelantado los vecinos que se encontrarán al llevar a cabo el acoplamiento.

5.2.2 Simulación de los electrodos

Para simular los electrodos empleamos modelos diferentes para electrones y fonones. Vimos en el capítulo anterior que un modelo *TB* con un orbital por sitio acoplado a dos redes de Bethe permite reproducir comportamientos observados experimentalmente en el oro a voltaje cero. Por ser el modelo más simple y el que requiere menos esfuerzo computacional, utilizamos redes de Bethe para representar los electrodos en el cálculo. Éstas han sido empleadas en otros trabajos teóricos con resultados satisfactorios y veremos que es también nuestro caso, debido a las diferentes escalas de energías electrónica y fonónica.

Los parámetros son idénticos para los electrodos izquierdo y derecho y, en general, permanecerán invariables a lo largo del cálculo. Los *hoppings* de enganche entre el sistema central y los electrodos, por el contrario, serán utilizados como parámetros de control, puesto que variándolos y asimétrizándolos ajustaremos la transmisión a voltaje cero.

La parte vibracional, sin embargo, nos interesa describirla de forma más fina y por ello emplearemos técnicas de decimación análogas a las electrónicas con las sustituciones necesarias. De este modo, obtenemos los propagadores electrónicos de

superficie y de volumen. Podemos comprobar que los fonones así calculados simulan correctamente las vibraciones de volumen del oro, comparando nuestra densidad de estados fonónica (*PDOS*) con la experimental. A continuación mostraremos, además, la densidad de estados superficial.

Se han utilizado 2971 puntos especiales en el cálculo y la constante elástica ha sido escogida de modo que las frecuencias coincidan aproximadamente con las del oro: 10 y 18 meV. Vemos que, aunque la separación entre los picos es algo menor de 8 meV, la forma de las curvas concuerda muy bien con la experimental, a pesar de la sencillez del modelo.

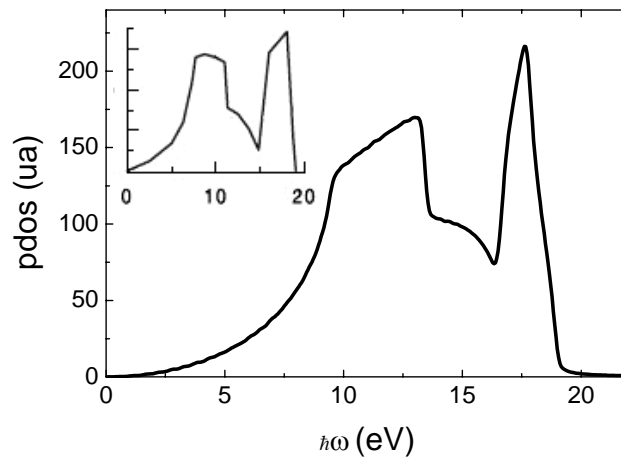


Figura 3. Densidad de estados vibracional de volumen en unidades arbitrarias, obtenida por decimación para una estructura fcc con los átomos conectados a primeros vecinos mediante muelles. Inserto: *PDOS* del volumen de oro obtenida de la Ref. 2.

En el resto del cálculo no nos preocuparemos por los valores de los modos de los fonones de los electrodos, sino de que sean apropiados para observar las características de la cadena. Las constantes elásticas que utilizamos para construir la matriz dinámica de los electrodos, k_{sup} , determinan los modos de volumen y la posición relativa de las resonancias de la cadena respecto del espectro de volumen afecta a la caída de conductancia. Además, consideraremos únicamente los modos longitudinales, a menos que se indique lo contrario.

En la Figura 4 aparecen representadas las densidades de estados vibracionales de la superficie del electrodo para dos valores de k_{sup} , uno menor que el de la cadena y otro mayor. El problema con el primero es que hace coincidir el rango de energías del electrodo con el de la cadena, los espectros se encuentran en la misma región y dejan de reproducirse algunas características observadas experimentalmente. Para $k_{sup} = 3 k_{cad}$, por el contrario, la estructura fonónica de la cadena se localiza en un borde de la banda de superficie, como veremos en la Figura 5, en una zona de crecimiento suave que no altera los modos de la cadena. Salvo que se indique lo contrario, emplearemos siempre en nuestros cálculos este valor para la constante elástica de los electrodos.

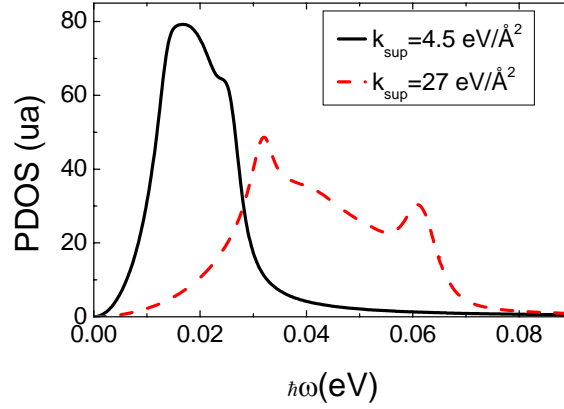


Figura 4. Densidad de estados vibracional de volumen calculada por decimación con dos constantes elásticas diferentes. Los parámetros empleados en los cálculos fijan la caída máxima de conductancia a voltajes entre 15 y 30 meV.

En la Figura 5 se exhiben las densidades de estados vibracionales totales de volumen y de superficie de los electrodos, además de la promediada en una cadena de cinco átomos, descompuesta en modos transversales y longitudinal, siendo la proporción entre las constantes elásticas la que emplearemos habitualmente: $k_{sup} = 3 k_{cad}$. Como anticipábamos, la *PDOS* de la cadena queda por debajo de la zona donde la *PDOS* de superficie posee estructura. Debido a que la cadena es lineal, la densidad de estados de los modos transversales se reduce a una única resonancia de frecuencia determinada por el acoplamiento con los electrodos. La longitudinal, por el contrario, presenta varios máximos, localizados en frecuencias que vienen dadas aproximadamente por las de un sistema de masas conectadas mediante muelles (expresión (5.50)). En ambos casos, la anchura de las resonancias la proporciona el acoplamiento con los fonones de los electrodos.

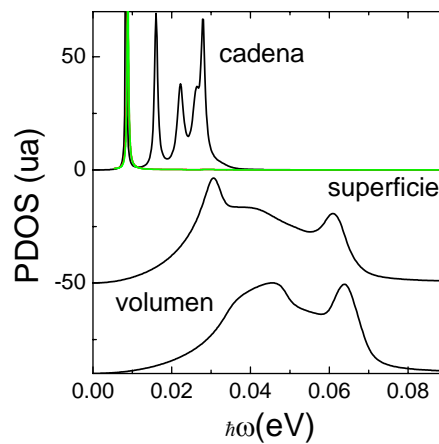


Figura 5. Densidad de estados vibracional total de volumen y de superficie en los electrodos y de una cadena lineal de 5 átomos promediada. Las curvas han sido desplazadas verticalmente para evitar solapamientos.

5.2.3 Interacción electrón – fonón

Una vez construidas las funciones de Green electrónica y fonónica de los sistemas no interactuantes, sólo queda por modelar el término de interacción electrón – fonón. Para ello suponemos que los átomos sólo se mueven ligeramente respecto de sus posiciones de equilibrio y expandimos el Hamiltoniano electrónico a primer orden en los desplazamientos. Aparecen, por un lado, términos de interacción ‘local’, procedentes del desarrollo de las energías de sitio y, por otro, términos ‘no locales’, derivados del *hopping* interatómico. En nuestro caso, centraremos nuestra atención en este último término^{17,18}, puesto que en una situación con neutralidad de carga en una banda semillena, los efectos más importantes de la interacción electrón – fonón proceden del acoplamiento no local. No obstante, también comentaremos brevemente al final del capítulo qué tipo de resultados se obtienen al suponer la interacción local.

Para facilitar el desarrollo y aligerar las expresiones, nos limitaremos a considerar los modos longitudinales y sólo al final generalizaremos las fórmulas para incluir las polarizaciones transversales. Así, obtenemos una expansión:

$$t_{ij} \approx t_{ij}^0 + \frac{\partial t_{ij}}{\partial r} \bigg|_0 (u_i - u_j) \quad (5.11)$$

Escribiendo los desplazamientos atómicos \mathbf{u}_i en función de los operadores de campo fonónicos $\boldsymbol{\varphi}_i$, tenemos:

$$\mathbf{H}_{e-ph} = \sum_{i,j} \alpha_{ij} \mathbf{c}_j^\dagger \mathbf{c}_i (\boldsymbol{\varphi}_i - \boldsymbol{\varphi}_j) \quad (5.12)$$

donde α_{ij} es un parámetro de corto alcance (primeros vecinos) que contiene el acoplamiento electrón – fonón y será modelado más adelante.

5.2.4 Autoenergía de interacción, Σ_{e-ph}

Incluimos la interacción electrón – fonón en las funciones de Green electrónicas mediante teoría de perturbaciones. La corrección no nula de orden más bajo en el parámetro de acoplo es la de segundo orden, que resulta apropiada en el caso metálico¹⁹. Tenemos:

$$\delta G_{ij}^{(2)}(t, t') = \frac{1}{\langle \phi_0 | \mathbf{S} | \phi_0 \rangle} \frac{(-i)^3}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dt_2 \langle \phi_0 | \mathbf{T} \{ \mathbf{c}_i(t) \mathbf{V}(t_1) \mathbf{V}(t_2) \mathbf{c}_j^\dagger \} | \phi_0 \rangle \quad (5.13)$$

$$\text{con } \mathbf{V}(t) = \sum_{\langle k,l \rangle} \alpha_{kl} (\boldsymbol{\varphi}_k(t) - \boldsymbol{\varphi}_l(t)) (\mathbf{c}_l^\dagger(t) \mathbf{c}_k(t) + \mathbf{c}_k^\dagger(t) \mathbf{c}_l(t)).$$

Debido a las relaciones de conmutación entre los operadores bosónicos y fermiónicos, podemos factorizar el integrando, I , en productos electrónicos y fonónicos:

$$I = \sum_{\substack{\langle k_1, l_1 \rangle \\ \langle k_2, l_2 \rangle}} \alpha_{k_1 l_1} \alpha_{k_2 l_2} \langle \phi_0 | \mathbf{T} \left\{ \left(\phi_{k_1}(t_1) - \phi_{l_1}(t_1) \right) \left(\phi_{k_2}(t_2) - \phi_{l_2}(t_2) \right) \right\} | \phi_0 \rangle \cdot \\ \cdot \langle \phi_0 | \mathbf{T} \left\{ c_i(t) \left(c_{k_1}^+(t_1) c_{l_1}(t_1) + c_{l_1}^+(t_1) c_{k_1}(t_1) \right) \left(c_{k_2}^+(t_2) c_{l_2}(t_2) + c_{l_2}^+(t_2) c_{k_2}(t_2) \right) c_j^+(t') \right\} | \phi_0 \rangle$$

El primer factor se escribe, en términos de propagadores fonónicos:

$$iD_{k_1 k_2}^0(t_1, t_2) - iD_{k_1 l_2}^0(t_1, t_2) - iD_{l_1 k_2}^0(t_1, t_2) + iD_{l_1 l_2}^0(t_1, t_2)$$

Aplicando el teorema de Wick al segundo factor, obtenemos únicamente dos contribuciones con diagramas de Feynman conexos, correspondientes a los términos de Fock y de Hartree, por analogía con la interacción electrón – electrón:



Figura 6. Los dos diagramas de Feynman conexos correspondientes a la interacción electrón – fonón, denominados (a) de Fock y (b) de Hartree, por analogía con la interacción electrón – electrón.

y cuyas autoenergías vienen dadas por:

$$\Sigma_{ij}^F(\omega) = \frac{i}{2\pi} \sum_{k,l} \lambda_{ik} \lambda_{lj} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' G_{kl}(\omega') \tilde{D}_{ik,lj}(\omega - \omega') \quad (5.14)$$

$$\Sigma_{ik}^H(\omega) = \frac{-i}{2\pi} \lambda_{ik} \sum_{j,l} \lambda_{lj} \tilde{D}_{ik,lj}(0) \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' G_{lj}(\omega') \quad (5.15)$$

donde, por comodidad, hemos introducido el parámetro λ_{ij} , relacionado con α_{ij} , tal que $\lambda_{ij} = \alpha_{ij}$ para $i > j$ y $\lambda_{ji} = -\lambda_{ij}$ y hemos definido el propagador $\tilde{D}_{ik,lj}(\omega)$ como:

$$\tilde{D}_{ik,lj}(\omega) = -D_{ij}(\omega) + D_{il}(\omega) + D_{kj}(\omega) - D_{kl}(\omega) \quad (5.16)$$

Incluir la interacción electrón – fonón en las funciones de Green electrónicas a segundo orden en λ , despreciando contribuciones de órdenes superiores, así como el efecto de la interacción sobre los propagadores fonónicos, se conoce como aproximación de Migdal²⁰. La primera corrección fonónica al vertex de la autoenergía es proporcional a $(m_e/M)^{1/2}$, siendo m_e y M la masa del electrón y del ión, respectivamente. Por lo tanto, mientras el cociente de masas y el acoplo sean pequeños, estas aproximaciones están justificadas y funcionan de forma excelente²¹.

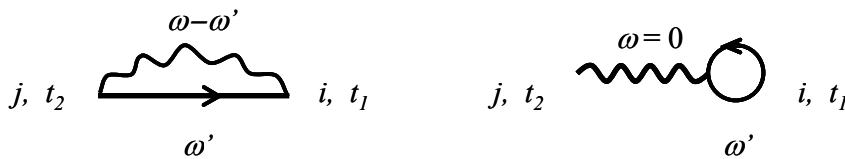


Figura 7. Diagramas de Feynman para las autoenergías de Fock y de Hartree.

Las autoenergías que necesitaremos para el cálculo de la corriente son las $+$ $-$ y $-$ $+$ y la avanzada y retardada para vestir las funciones de Green. Obtenemos las dos primeras asignando índices temporales a los vértices de los diagramas de Feynman de la Figura 7 y las otras dos a partir de las relaciones existentes entre las autoenergías (A.37) y entre las funciones de Green (A.32):

(a) Autoenergía de Fock:

$$\Sigma_{ij}^{F,\alpha\beta}(\omega) = \frac{i\alpha\beta}{2\pi} \sum_{k,l} \lambda_{ik} \lambda_{lj} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' G_{kl}^{\alpha\beta}(\omega') \tilde{D}_{ik,lj}^{\alpha\beta}(\omega - \omega') \quad (5.17)$$

siendo $\alpha, \beta \equiv +, -$.

Por tanto,

$$\Sigma_{ij}^{F,r}(\omega) = \frac{i}{2\pi} \sum_{k,l} \lambda_{ik} \lambda_{lj} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \left(G_{kl}^{++}(\omega') \tilde{D}_{ik,lj}^{++}(\omega - \omega') - G_{kl}^{+-}(\omega') \tilde{D}_{ik,lj}^{+-}(\omega - \omega') \right) \quad (5.18)$$

Operando en el integrando:

$$G^{++}D^{++} - G^{+-}D^{+-} = (G^r + G^{+-}) (D^r + D^{+-}) - G^{+-}D^{+-} = G^r D^r + G^{+-}D^r + G^r D^{+-}$$

Esta expresión es utilizada en distintos trabajos^{6,9}, pero aún podemos manipularla para encontrar una más sencilla:

$$G^r D^r + G^{+-}D^r + G^r D^{+-} = G^a D^r + G^{--}D^r + G^r D^{+-}$$

donde hemos hecho uso de la igualdad $\mathbf{G}^r + \mathbf{G}^{+-} = \mathbf{G}^a + \mathbf{G}^{--}$.

Se puede demostrar que el término $G^a D^r$ no contribuye, lo que en espacio de tiempos es inmediato:

$$\begin{aligned} D^r(t, t') G^a(t, t') &= -i\theta(t-t') \left\langle \left[[\boldsymbol{\Phi}(t), \boldsymbol{\Phi}(t')]_- \right] \right\rangle \cdot i\theta(t'-t) \left\langle \left[[\mathbf{c}(t), \mathbf{c}^+(t')]_+ \right] \right\rangle \propto \\ &\propto \theta(t-t') \cdot \theta(t'-t) = 0 \end{aligned}$$

Prescindiendo de este término, se obtiene la expresión de Caroli *et al.*, que emplearemos en nuestros cálculos:

$$\Sigma_{ij}^{F;r,a}(\omega) = \frac{i}{2\pi} \sum_{k,l} \lambda_{ik} \lambda_{lj} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \left(G_{kl}^{r,a}(\omega') \tilde{D}_{ik,lj}^{+-}(\omega - \omega') + G_{kl}^{--}(\omega') \tilde{D}_{ik,lj}^{r,a}(\omega - \omega') \right) \quad (5.19)$$

(b) Autoenergía de Hartree:

$$\Sigma_{ij}^{H;++}(\omega) = \frac{-i}{2\pi} \lambda_{ik} \sum_{j,l} \lambda_{lj} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \left(\tilde{D}_{ik,lj}^{++}(0) \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' G_{jl}^{++}(\omega') - \tilde{D}_{ik,lj}^{+-}(0) \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' G_{jl}^{--}(\omega') \right) \quad (5.20)$$

$$\Sigma_{ij}^{H;+-} = \Sigma_{ij}^{H;-+} = 0$$

Las autoenergías $+-$ y $-+$ de Hartree son cero, por tanto, la única contribución de este diagrama a la corriente será a través de Σ^r y Σ^a ($\Sigma^r = \Sigma^a = \Sigma^{++}$). En cualquier caso, no depende de la energía y sólo añade una parte constante a la autoenergía de Fock, por lo que podemos prescindir de él en nuestro análisis. Este término sólo resulta de importancia en determinados regímenes en sistemas que carecen de simetría traslacional²².

5.2.5 Cálculo de la corriente

La corriente a través del sistema de la Figura 2 viene dada por la expresión:

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \operatorname{Tr} [\mathbf{G}_{1L}^{+-} \mathbf{T}_{L1} - \mathbf{T}_{1L} \mathbf{G}_{L1}^{+-}] \quad (5.21)$$

que, como vimos en el Capítulo 2, podemos descomponer en dos términos que denominaremos elástico e inelástico. Nótese que el primero tiene idéntica forma que en el caso no interactuante y sólo se diferencia en que ahora las funciones de Green están vestidas con la interacción. El segundo término, sin embargo, se anula en ausencia de interacción:

$$I^{el} = \frac{8e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \operatorname{Tr} [\Gamma_L \mathbf{G}_{1N}^r \Gamma_R \mathbf{G}_{N1}^a] (f_L(E) - f_R(E)) \quad (5.22)$$

$$I^{in} = -\frac{4ei}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \operatorname{Tr} [\Gamma_L (f_L(E) \mathbf{G}_{1i}^r \Sigma_{ij}^{+-} \mathbf{G}_{j1}^a - (f_L(E) - 1) \mathbf{G}_{1i}^r \Sigma_{ij}^{+-} \mathbf{G}_{j1}^a)] \quad (5.23)$$

siendo $f_{L,R}$ la función de distribución de Fermi y $\Gamma_{L,R}$ los acoplamientos con los electrodos, definidos en el Capítulo 2.

Puesto que el orden más alto considerado en el desarrollo de la autoenergía es λ^2 , nos quedaremos con el mismo orden de aproximación en las expresiones de la corriente. Para ello, sustituimos las funciones de Green completas en (5.23) por las del caso sin interacción. En cuanto a la parte elástica, utilizando la ecuación de Dyson y expandiendo a segundo orden en λ , como en el resto del problema, tenemos:

$$\begin{aligned} \Gamma_L \mathbf{G}_{1N}^r \Gamma_R \mathbf{G}_{N1}^a &\approx \Gamma_L (\mathbf{G}_{1N}^{0,r} + \mathbf{G}_{1i}^{0,r} \Sigma_{ij}^r \mathbf{G}_{jN}^{0,r}) \Gamma_R (\mathbf{G}_{N1}^{0,a} + \mathbf{G}_{Ni}^{0,a} \Sigma_{ij}^a \mathbf{G}_{j1}^{0,a}) = \\ &= \Gamma_L \mathbf{G}_{1N}^{0,r} \Gamma_R \mathbf{G}_{N1}^{0,a} + \Gamma_L \mathbf{G}_{1i}^{0,r} \Sigma_{ij}^r \mathbf{G}_{jN}^{0,r} \Gamma_R \mathbf{G}_{N1}^a + \Gamma_L \mathbf{G}_{1N}^{0,r} \Gamma_R \mathbf{G}_{Ni}^{0,a} \Sigma_{ij}^a \mathbf{G}_{j1}^{0,a} + O(\lambda^4) \end{aligned}$$

Por lo tanto, podemos separar la corriente en un término sin acoplamiento electrón – fonón, I_0 , y dos correcciones:

$$I_0 = \frac{8e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE (f_L(E) - f_R(E)) \operatorname{Tr} [\Gamma_L \mathbf{G}_{1N}^{0,r} \Gamma_R \mathbf{G}_{N1}^{0,a}] \quad (5.24)$$

$$\delta I_{el} = \frac{16e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE (f_L(E) - f_R(E)) \operatorname{Tr} [\operatorname{Re} \{ \Gamma_L \mathbf{G}_{1i}^{0,r} \Sigma_{ij}^r \mathbf{G}_{jN}^{0,r} \Gamma_R \mathbf{G}_{N1}^{0,a} \}] \quad (5.25)$$

$$\delta I^{in} = -\frac{4ei}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \operatorname{Tr} \left[\Gamma_L \left(f_L(E) \mathbf{G}_{li}^{0,r} \Sigma_{ij}^{+-} \mathbf{G}_{jl}^{0,a} - (f_L(E) - 1) \mathbf{G}_{li}^{0,r} \Sigma_{ij}^{+-} \mathbf{G}_{jl}^{0,a} \right) \right] \quad (5.26)$$

donde hemos agrupado los dos términos de δI_{el} por ser hermíticos conjugados.

En esta descomposición, la contribución inelástica corresponde a la transferencia de un electrón con la emisión real (o absorción, a temperatura finita) de un fonón, mientras que en el proceso elástico la interacción con el fonón induce una transición a un estado virtual intermedio que resulta en una renormalización de la transmisión.

5.2.6 Cálculo numérico

Una vez que contamos con las expresiones necesarias para determinar la corriente en el sistema y el efecto sobre ella del acoplamiento electrón – fonón, hemos de implementarlas en un programa que nos permita calcularlas numéricamente.

Los modos fonónicos que se excitan en cadenas de oro, produciendo efectos en la corriente medida experimentalmente, son de 10 – 20 meV, por lo que podemos limitar nuestro análisis a pequeños voltajes, de 40 – 50 mV como máximo. El potencial lo imponemos de forma simétrica en los electrodos: $\mu_L = V/2$, $\mu_R = -V/2$.

Para cada voltaje recalculamos las funciones de Green, construyéndolas de la forma usual (2.15), incluyendo el acoplamiento con los electrodos a través de las autoenergías.

El programa está preparado para calcular la carga en el sistema sin interacción y hacer autoconsistencia en caso necesario. Sin embargo, al tratarse de un modelo con un solo orbital, donde los parámetros electrónicos son escogidos de forma adecuada y con voltajes pequeños, el sistema nunca se aleja de la neutralidad de carga, salvo cuando se le fuerza a ello.

Además de las avanzadas y retardadas, en el cálculo de la corriente intervienen G^{+-} y G^{-+} , que obtenemos mediante las expresiones (A.41):

$$G^{+-,+}(E) = G^r(E) T g_L^{+-,+}(E - \mu_L) T G^a(E) \quad (5.27)$$

con

$$g_L^{+-}(E - \mu_L) = -2i \operatorname{Im} g_L^r(E - \mu_L) f(E - \mu_L) \quad (5.28)$$

$$g_L^{-+}(E - \mu_L) = -2i \operatorname{Im} g_L^r(E - \mu_L) (f(E - \mu_L) - 1) \quad (5.29)$$

Los propagadores fonónicos retardado y avanzado los calculamos de manera análoga a los electrónicos, según la expresión (5.10).

Si suponemos los fonones en equilibrio térmico, lo que resulta adecuado siempre que exista buen acoplo entre los electrodos y el sistema central, los propagadores de Keldysh se relacionan con los avanzados y retardados mediante (Apéndice B):

$$D^{+-}(\omega) = -n_B \left(D^{a,0}(\omega) - D^{r,0}(\omega) \right) \quad (5.30)$$

$$D^{-+}(\omega) = -(n_B - 1) \left(D^{a,0}(\omega) - D^{r,0}(\omega) \right) \quad (5.31)$$

siendo n_B la distribución de Bose – Einstein.

En cuanto al parámetro de acoplamiento electrón – fonón, lo modelamos a primeros vecinos como:

$$\lambda_{ij}^\alpha = \frac{x_i^\alpha - x_j^\alpha}{r_{ij}} \frac{r_{ij}}{r_0} \lambda_{ep}(t) \quad (5.32)$$

donde α indica las tres direcciones espaciales (\mathbf{z} en caso de incluir sólo fonones longitudinales).

El parámetro λ_{ep} controla la magnitud del acoplamiento y puede depender del *hopping*. Parece natural que exista cierta dependencia entre ellos y que el acoplamiento se debilite si lo hace el *hopping*, así que, generalmente, haremos λ_{ep} proporcional a él. Por último, el cociente r_{ij}/r_0 contiene el efecto de variar la distancia interatómica respecto de la de equilibrio, por la introducción de desorden o bien porque exista una distribución de distancias en la cadena.

Llegados a este punto, sólo queda computar la corriente. A diferencia de los cálculos en ausencia de interacciones, tenemos ahora dos rangos de energías: el de los electrones, con órdenes de magnitud de 0.1 – 1.0 eV y el de los fonones, con escalas típicas de 1 meV. Puesto que las correcciones a la corriente involucran la convolución de operadores electrónicos y fonónicos, debemos buscar un compromiso a la hora de definir el elemento de integración. Por un lado, ha de ser lo bastante fino para distinguir las características de los fonones, pero los límites de integración deben ser suficientemente grandes para no perder información de la parte electrónica. Dado que los propagadores fonónicos son distintos de cero en un pequeño rango de energías y basta con restringir la integral a esa zona. Con los parámetros empleados, generalmente es suficiente con integrar sobre el intervalo (–0.1,0.1) eV, con un elemento de integración de $2 \cdot 10^{-4}$ eV.

5.3 Resultados para transmisión perfecta

En la Figura 8a se muestran las curvas de la conductancia en función del voltaje para cadenas lineales de 3 y 4 átomos, que sirven para ilustrar el comportamiento típico de la interacción electrón – fonón. Se ha representado, además, la derivada de la conductancia y la densidad de estados fonónica promediada en la cadena. En ambos casos los *hoppings* de enganche con los electrodos han sido escogidos de modo que garanticen transmisión perfecta en $V = 0$ y su valor exacto es irrelevante mientras sea mucho mayor que las energías fonónicas. Los cálculos se realizan a temperatura cero y sólo se incluyen fonones longitudinales. La constante de acoplamiento, λ_{ep} , es de 0.013 eV/Å y el máximo modo fonónico de la cadena desacoplada es $\hbar\omega_N \sim 15.5$ meV, de

manera que se reproduzcan las características observadas experimentalmente en cadenas de oro.

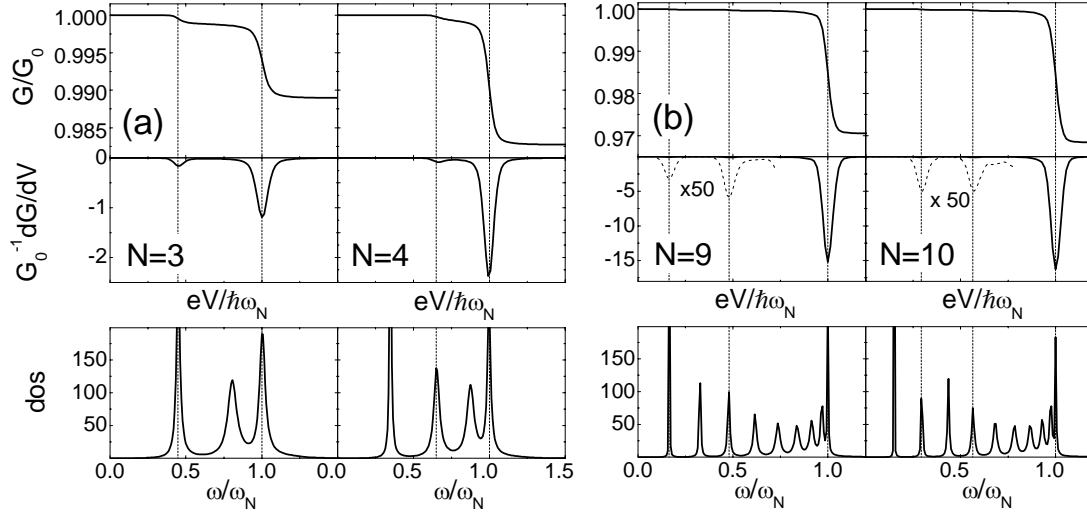


Figura 8. Conductancia diferencial, su derivada y *PDOS* de cadenas (a) cortas ($N = 3$ y 4) y (b) largas ($N = 9$ y 10). En el caso de las cadenas largas una parte de la curva de la derivada de la conductancia ha sido aumentada 50 veces para poder apreciar las características de menor amplitud. Los parámetros del cálculo se detallan en el texto.

Como puede verse, la conductancia presenta dos pequeños escalones, que pueden relacionarse con la activación de la emisión inelástica de fonones longitudinales. La estructura más pronunciada está asociada al modo más alto de la cadena, pero aparecen escalones menores relacionados con modos más bajos.

En este límite de temperatura cero es posible correlacionar la anchura de los escalones con la anchura de las resonancias de la densidad de estados fonónica de la cadena. Lo observamos mejor al comparar con la derivada de la conductancia (ver paneles centrales de la figura). Esta anchura, a su vez, está controlada por el acoplamiento mecánico de la cadena con los electrodos, que, en ausencia de temperatura, proporcionan una anchura intrínseca a los escalones de conductancia. Otros mecanismos que contribuirían a ensanchar los escalones y que no son tenidos en cuenta en el análisis, como la emisión de pares electrón – hueco, provocan efectos mucho menores.

Observamos que para una longitud dada de la cadena, sólo aparecen escalones de conductancia asociados a modos vibracionales de una paridad determinada por la del número de átomos en la cadena: uno y tres para $N = 3$ y dos y cuatro para $N = 4$.

Las cadenas cortas, como las mostradas, son las que poseen los escalones secundarios que se aprecian con más claridad, debido a que la diferencia de amplitud entre éstos y el principal aumenta con la longitud de la cadena. No obstante, es interesante estudiar el comportamiento de cadenas más largas, puesto que en ellas podemos encontrar varios saltos de conductancia. En la Figura 8b se representan los resultados de cadenas de 9 y 10 átomos. Aunque los parámetros electrónicos y el acoplamiento son iguales que en el caso anterior, las constantes elásticas son algo

mayores, lo que traslada el modo más alto hasta $\hbar\omega_N \sim 28$ meV. A pesar de que a simple vista no se aprecia más que el escalón principal, aumentando la escala de la derivada de la conductancia podemos observar dos picos más. En la figura esa parte de la curva ha sido aumentada 50 veces y estas estructuras aparecen con claridad. Se han señalado mediante líneas para indicar los modos a los que se asocian, evidenciando la regla de selección antes mencionada.

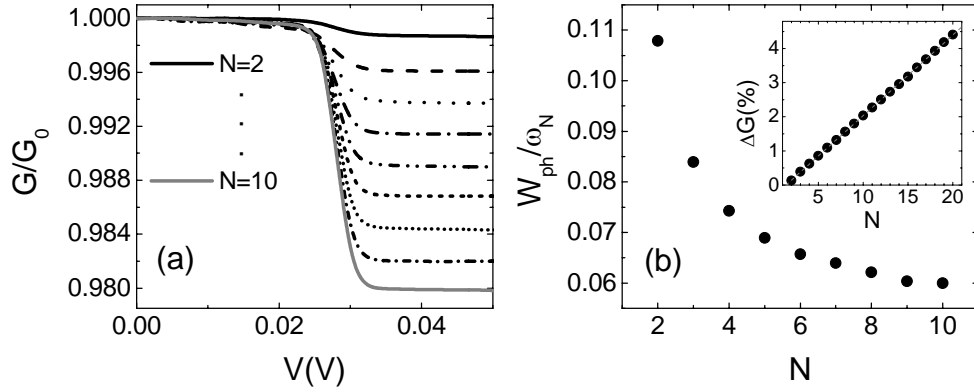


Figura 9. (a) Conductancia en cadenas con N creciente entre 2 (línea continua negra) y 10 (línea continua gris). (b) Anchura a media altura de la derivada del escalón principal de conductancia en unidades del modo máximo. Inserto: Amplitud de la caída total de conductancia respecto del número de átomos.

Según lo visto hasta ahora, podemos decir que el escalón de conductancia se hace mayor al crecer el número de átomos en la cadena. Al representar en una misma gráfica (Figura 9a) la conductancia en función del voltaje para distintos valores de N , observamos cómo la amplitud del escalón aumenta siempre en una proporción constante. En la curva se aprecia, además, que el voltaje umbral para la excitación de máximo modo se mantiene prácticamente invariable.

En efecto, si representamos la amplitud del escalón frente al número de átomos (ver inserto), queda patente la linealidad de ΔG con N (en realidad, $\Delta G \propto N-1$) que intuíamos y que había sido observada por Frederiksen *et al.*. Físicamente, este comportamiento es debido al aumento de la probabilidad de interacción electrón – fonón con la longitud de la cadena. En la Figura 9b se representa la anchura a media altura del escalón principal en función de N , para cadenas de hasta 20 átomos. Obtenemos en este caso un decrecimiento proporcional a $1/N$ a medida que las cadenas se alargan.

Para ilustrar el efecto del acoplamiento entre cadena y electrodos, contenido en la constante elástica entre cadena y superficies, k_{int} , se representa en la Figura 10 $G - G_0$ y su derivada para distintos valores de k_{int} , entre $0.5 k_{cad}$ y k_{cad} , y una cadena de 3 átomos. Como era de esperar, a menor constante elástica intermedia, más abrupto el escalón y menor la anchura de la derivada. Sin embargo, el primer escalón, más débil, aparece más destacado al aumentar k_{int} . Encontramos, además, que la estructura se desplaza a voltajes mayores al crecer la constante elástica. Es una consecuencia de la corta longitud de la cadena, de sólo 3 átomos, que se ve muy afectada por los enganches. A medida que aumenta el número de átomos, el acoplo mecánico con los electrodos pierde importancia y la posición del escalón pasa a depender únicamente de la constante elástica en la propia cadena.

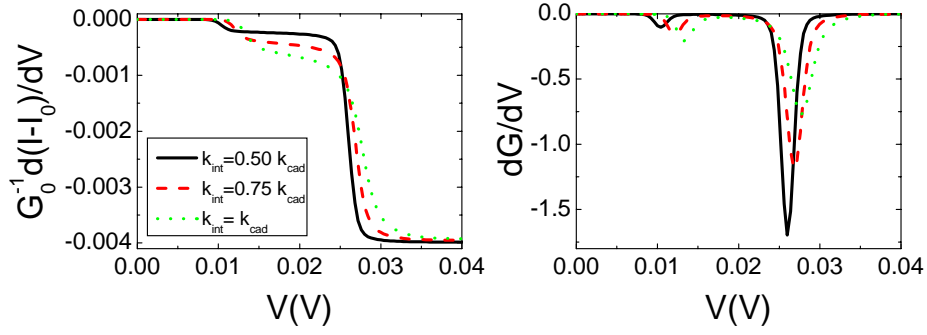


Figura 10. Corrección a la conductancia por efecto del acoplamiento electrón – fonón y su derivada numérica para una cadena de 3 átomos y distintos valores de $k_{int} = 0.50, 0.75$ y $1.0 k_{cad}$.

Podemos ver que la anchura de la estructura principal está entre 2.0 y 3.5 mV, lo que concuerda bastante bien con los resultados experimentales, $\sim 3 - 5$ mV. Ha de hacerse notar que en el experimento existen otros factores que no han sido introducidos en el cálculo y participan en el ensanchamiento, como el voltaje de modulación del *lock-in*, del orden de 1 mV. Una contribución así en nuestros resultados aumentaría aún más el parecido con los experimentos.

Es de destacar que en nuestro modelo la anchura de los escalones surge de forma natural al incluir el acoplamiento con los fonones de los electrodos, mientras que en la mayoría de los trabajos teóricos es necesario introducirlo artificialmente, como una parte imaginaria o a través de un aumento de la temperatura^{23,9}. A pesar de que tanto la temperatura como el acoplo con los electrodos contribuyen a ensanchar el escalón de conductancia, en las condiciones experimentales usuales, a 4.2 K, es el acoplamiento con los electrodos lo que proporciona la anchura casi en su totalidad, siendo el efecto de la temperatura mucho menor^{6,9}.

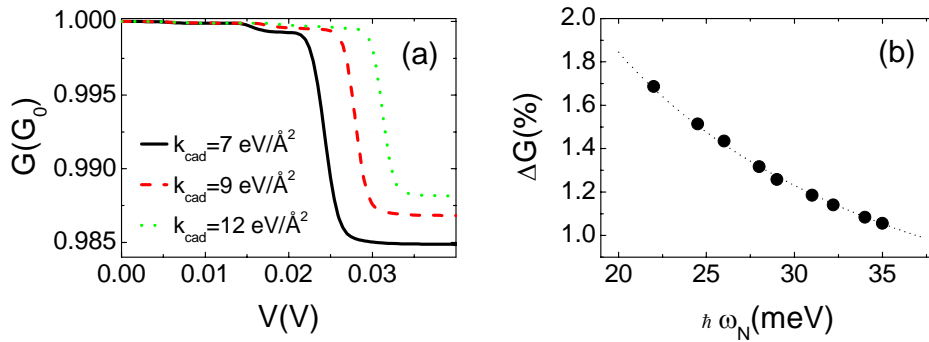


Figura 11. (a) Conductancia diferencial para distintos valores de la constante elástica en una cadena de 7 átomos. (b) Amplitud del salto de conductancia en función de la energía del modo principal.

En la Figura 11a se muestra el comportamiento de la conductancia diferencial para una cadena de 7 átomos y distintos valores de la constante elástica de la cadena, entre 7 y 12 eV/Å². En todos los casos las constantes elásticas del volumen y de los enganches son de 27 y 9 eV/Å², respectivamente. Se observa cómo aumenta la amplitud

de los escalones al disminuir la constante elástica, al tiempo que se trasladan a voltajes menores. En el panel (b) se muestra la caída total de conductancia en función de la energía del modo principal (símbolos) y el ajuste a una curva de tipo A/ω_N (línea).

La amplitud del escalón de conductancia, ΔG , obedece leyes de escala sencillas con el parámetro de acoplamiento electrón – fonón, λ_{ep} , y con la frecuencia del modo más alto, ω_N , como vemos en la figura, con un comportamiento $\Delta G \sim \lambda_{ep}^2/\omega_N$. La dependencia con el acoplamiento es evidente y con la frecuencia del modo de vibración es fácil de entender: al disminuir la frecuencia, aumenta la amplitud de vibración y la probabilidad de interacción de los electrones con los fonones.

Para las constantes elásticas consideradas se aprecian dos características menores, además de la principal. Podemos escoger uno de los casos y calcular los autoestados de la matriz dinámica para obtener los modos de vibración, que aparecen en la Figura 12.

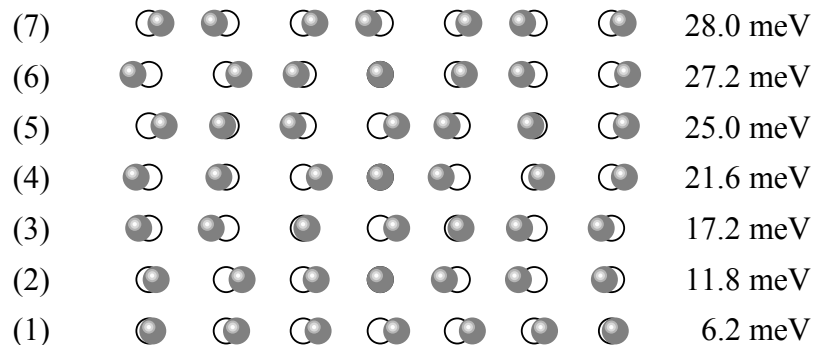


Figura 12. Esquema de los modos vibracionales longitudinales de una cadena de 7 átomos y sus correspondientes energías.

El modo que más se acopla con la parte electrónica es el antisimétrico, donde átomos correlativos se mueven con amplitudes opuestas. El siguiente modo de vibración impar queda enmascarado por el principal, absorbido en su anchura intrínseca. Los otros dos modos impares, el primero y el tercero son los que aparecen a frecuencias de 6.2 y 17.2 meV. Los modos simétricos, donde el átomo central queda inmóvil, son los que no se acoplan con la parte electrónica y no producen, por tanto, una caída de conductancia.

Por último, podemos comparar directamente los resultados de nuestro cálculo con una curva experimental típica. En la Figura 13 apreciamos el buen acuerdo existente entre nuestro modelo y una curva medida en oro por Agraït *et al.*, como se describe en el experimento original^{1,2}. La conductancia teórica corresponde a una cadena de 3 átomos y exhibe un pequeño escalón a bajo voltaje, además del principal. A pesar del ruido experimental, la característica menor también puede distinguirse en la curva de Agraït *et al.*.

Encontramos una anchura de ~ 2 meV para el escalón principal y una disminución total de conductancia algo mayor del 1%. Los tres modos de vibración longitudinales del sistema tienen energías de 7.3, 13.3 y 15.5 meV, correspondientes a una constante elástica de ~ 3 eV/Å². Mientras que el primero y el tercero dan lugar a las

caídas de conductancia, el segundo no se acopla con la parte electrónica debido a las reglas de selección.

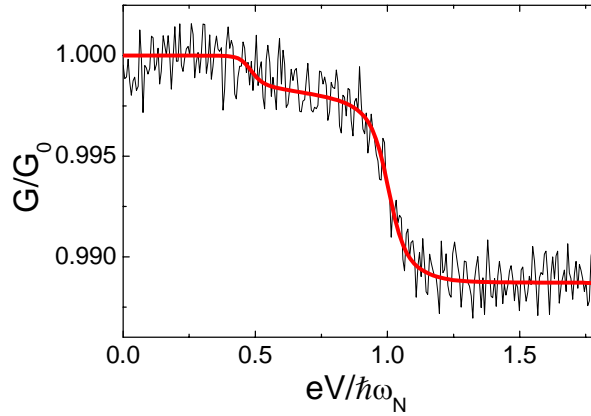


Figura 13. Comparación de la conductancia diferencial de una cadena corta de oro medida experimentalmente por Agraït *et al.* (curva con ruido) y calculada teóricamente (curva en trazo grueso).

Como hemos podido ver, nuestro cálculo contiene lo esencial para describir el comportamiento observado experimentalmente en la conductancia de cadenas de oro en presencia de interacción electrón – fonón.

Conviene hacer un comentario sobre la suposición de equilibrio térmico de los modos de vibración de la cadena. Mediante cálculos de primeros principios, Frederiksen *et al.* determinaron la conductancia de cadenas de oro de 4 átomos en distintas condiciones de estiramiento, caracterizado por la distancia L entre electrodos, y compararon las situaciones de equilibrio y no equilibrio, cuyos resultados se exponen en la Figura 14. La diferencia fundamental entre ambos regímenes es que al suponer el límite de no equilibrio la conductancia presenta una pendiente después del escalón, es decir, la conductancia disminuye linealmente a medida que aumenta la población de fonones excitados.

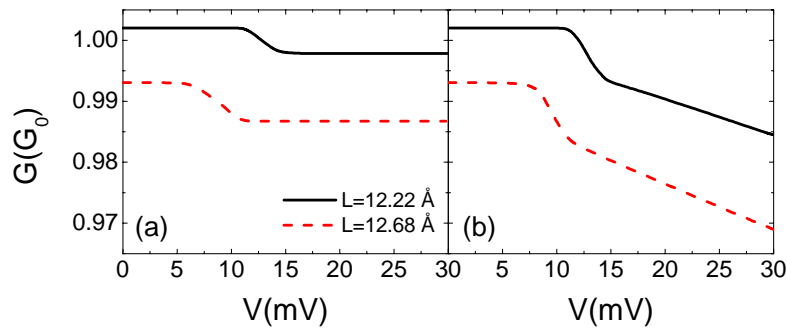


Figura 14. Resultados de Frederiksen *et al.* obtenidos para dos cadenas de 4 átomos mediante cálculos de primeros principios en los límites de fonones (a) equilibrados y (b) no equilibrados.

En nuestro caso, estamos interesados principalmente en investigar la relación entre el escalón de conductancia y la transmisión del sistema, τ , por lo que la suposición

de equilibrio térmico resulta adecuada y no es necesario un cálculo más complejo. Por el contrario, el siguiente paso será realizar ciertas aproximaciones que nos permitan simplificar al máximo el problema y obtener algunos resultados analíticos.

5.4 Modelo mínimo

La simplicidad del comportamiento observado para la cadena lineal y de la dependencia de la estructura de la conductancia con las cantidades fundamentales del problema sugiere que la teoría puede ser reducida a un modelo mínimo que retenga sólo los ingredientes esenciales. Así, realizaremos dos aproximaciones que van a aligerar el cálculo considerablemente. Primero, utilizamos la denominada aproximación de banda ancha para despreciar la dependencia en energía de los propagadores electrónicos no perturbados, en virtud de la gran diferencia existente entre las escalas de energía fonónica y electrónica. Puesto que las frecuencias de los modos vibracionales son pequeñas comparadas con la escala de variación de las densidades de estados electrónicas, los intervalos de integración se reducen, por lo general, a un rango en el que las funciones de Green electrónicas son aproximadamente constantes y podemos sustituirlas por sus valores en el nivel de Fermi. En segundo lugar, dado que estamos interesados en el tamaño de los escalones de conductancia y no en su anchura, podemos despreciar el ensanchamiento de los estados fonónicos a la vez que mantenemos fija su población térmica. Hemos visto que el acoplamiento con los electrodos, además de proporcionar una anchura intrínseca a los modos, nos permite suponer los fonones en equilibrio térmico. Nuestra aproximación consiste en desacoplar el sistema vibracional al tiempo que seguimos considerándolo en equilibrio.

En las expresiones (5.25) y (5.26), que habíamos obtenido para las correcciones a la corriente, despreciamos la dependencia energética de los propagadores electrónicos. Así, podemos escribir los acoplamientos con los electrodos como $\Gamma_{L,R} = W_{L,R}$, siendo la función de Green de la red de Bethe, $g_B^{a,r} \approx \pm i/W$ con $W = \sqrt{z}t_B$.

En función de los parámetros del sistema, la transmisión en ausencia de interacción viene dada por la expresión (2.42):

$$\tau = \frac{4\beta}{(1+\beta)^2} \quad (5.33)$$

donde el parámetro β se define como de costumbre:

$$\beta = \begin{cases} \frac{W_R}{W_L}, & N \text{ impar} \\ \frac{t^2}{W_R W_L}, & N \text{ par} \end{cases} \quad (5.34)$$

Por otro lado, al eliminar el acoplamiento con los electrodos, los propagadores fonónicos pueden escribirse como:

$$D_{ij}^{+-}(E) = -2i\pi \sum_{\lambda} a_{i\lambda} a_{j\lambda} \delta(E + \hbar\omega_{\lambda}) \quad (5.35)$$

$$D_{ij}^{-+}(E) = -2i\pi \sum_{\lambda} a_{i\lambda} a_{j\lambda} \delta(E - \hbar\omega_{\lambda}) \quad (5.36)$$

$$D_{ij}^r(E) = i\pi \sum_{\lambda} a_{i\lambda} a_{j\lambda} (\delta(E + \hbar\omega_{\lambda}) - \delta(E - \hbar\omega_{\lambda})) \quad (5.37)$$

Nos ocuparemos primero de la corrección inelástica. Con las aproximaciones realizadas, tenemos las autoenergías:

$$\Sigma_{ij}^{-+,+-}(E) = 2i\pi W_R^2 \sum_{k,l} \lambda_{ik} \lambda_{lj} G_{kN}^{0,r} G_{NI}^{0,a} \sum_{\lambda} (a_{i\lambda} - a_{k\lambda})(a_{l\lambda} - a_{j\lambda}) g_R^{-+,+-}(E \mp \hbar\omega_{\lambda}) \quad (5.38)$$

Al escribir las funciones de Green, g_R , en términos de funciones de Fermi, las integrales se reducen, a temperatura cero, a ventanas de integración y tenemos:

$$\begin{aligned} \delta I_{in} = & \frac{8e}{h} W_L W_R \sum_{k,l} \lambda_{ik} \lambda_{lj} G_{li}^{0,r} G_{jl}^{0,a} G_{kN}^{0,r} G_{NI}^{0,a} \sum_{\lambda} (a_{i\lambda} - a_{k\lambda})(a_{l\lambda} - a_{j\lambda}) \cdot \\ & \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} dE [(f_L(E) - 1)f_R(E + \hbar\omega_{\lambda}) - f_L(E)(f_R(E - \hbar\omega_{\lambda}) - 1)] \end{aligned} \quad (5.39)$$

El primer término sólo es distinto de cero a voltajes negativos, por tanto, si nos centramos en $V > 0$, podemos quedarnos con el segundo:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dE f_L(E)(f_R(E - \hbar\omega_{\lambda}) - 1) = \begin{cases} 0, & V < \omega_{\lambda} \\ -eV + \hbar\omega_{\lambda}, & V > \omega_{\lambda} \end{cases} \equiv F_{\lambda}^{in}(V) \quad (5.40)$$

Utilizamos el hecho de que k, l son primeros vecinos de i, j , respectivamente, y separamos factores en i y en j , que resultan hermiticos conjugados:

$$\delta I_{in} = -\frac{8e}{h} W_L W_R \sum_{\lambda} F_{\lambda}^{in}(V) \left| \sum_{i=1}^{N-1} \lambda_{i+1} (a_{i\lambda} - a_{i+1\lambda}) (G_{li}^{0,r} G_{i+1N}^{0,r} + G_{li+1}^{0,r} G_{iN}^{0,r}) \right|^2 \quad (5.41)$$

Escribiendo las funciones de Green en términos de la transmisión del sistema, τ , tenemos:

$$\delta I_{in} = -\frac{2e}{h} \frac{\lambda_{ep}^2}{t^2} \tau(1-\tau) \sum_{\lambda} F_{\lambda}^{in}(V) \left(\sum_{i=1}^{N-1} (a_{i\lambda} - a_{i+1\lambda})(-1)^i \right)^2 \quad (5.42)$$

A continuación, hacemos un tratamiento similar con la contribución elástica. Tenemos para la autoenergía retardada:

$$\Sigma_{ij}^r = -\frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{k,l} \lambda_{ik} \lambda_{lj} (a_{i\lambda} - a_{k\lambda})(a_{l\lambda} - a_{j\lambda}) (G_{kl}^{0,-+}(E + \hbar\omega_{\lambda}) - G_{kl}^{0,-+}(E - \hbar\omega_{\lambda}) - 2G_{kl}^{0,r}) \quad (5.43)$$

Y la corrección elástica:

$$\delta I_{el} = -\frac{8e}{h} W_L W_R \sum_{\lambda} \sum_{ijkl} \lambda_{ik} \lambda_{lj} (a_{i\lambda} - a_{k\lambda})(a_{l\lambda} - a_{j\lambda}) \left(F_{\lambda}^{el}(V) \operatorname{Re} \left\{ 2i G_{N1}^{0,a} G_{1i}^{0,r} G_{jN}^{0,r} \cdot \right. \right. \\ \left. \left. \cdot \left(G_{k1}^{0,r} G_{1l}^{0,a} W_L + G_{kN}^{0,r} G_{Nl}^{0,a} W_R \right) \right\} - V 2 \operatorname{Re} \left\{ G_{N1}^{0,a} G_{1i}^{0,r} G_{jN}^{0,r} G_{kl}^{0,r} \right\} \right) \quad (5.44)$$

$$\text{con } F_{\lambda}^{in}(V) \equiv \begin{cases} -eV, & V < \omega_{\lambda} \\ -\hbar\omega_{\lambda}, & V > \omega_{\lambda} \end{cases}.$$

Tenemos tres términos, de los cuales el segundo es cero y el tercero es lineal con el voltaje, por lo tanto, su derivada dará una contribución constante y podemos separarlo como una corriente de fondo, δI_{bg} . Operando igual que en el caso inelástico, podemos expresar la corriente en función de la transmisión y del *hopping* en la cadena:

$$\delta I_{el} - \delta I_{bg} = -\frac{2e}{h} \frac{\lambda_{ep}^2}{t^2} \tau^2 \sum_{\lambda} F_{\lambda}^{el}(V) \left(\sum_{i=1}^{N-1} (a_{i\lambda} - a_{i+1\lambda})(-1)^i \right)^2 \quad (5.45)$$

Por fin, derivando las dos expresiones finales, elástica e inelástica, obtenemos la corrección a la conductancia debida a la interacción electrón – fonón:

$$\delta G_{el} - \delta G_{bg} = -\frac{2e}{h} \frac{\lambda_{ep}^2}{t^2} \tau^2 \sum_{\lambda=1}^N \theta(eV - \hbar\omega_{\lambda}) \left(\sum_{i=1}^{N-1} (a_{i\lambda} - a_{i+1\lambda})(-1)^i \right)^2 \quad (5.46)$$

$$\delta G_{in} = -\frac{2e}{h} \frac{\lambda_{ep}^2}{t^2} \tau(1-\tau) \sum_{\lambda=1}^N \theta(eV - \hbar\omega_{\lambda}) \left(\sum_{i=1}^{N-1} (a_{i\lambda} - a_{i+1\lambda})(-1)^i \right)^2 \quad (5.47)$$

Como puede verse, con las aproximaciones realizadas es posible factorizar las correcciones a la corriente en un factor puramente electrónico, que contiene la dependencia con la transmisión, y otro asociado al acoplamiento con el sistema fonónico, responsable de las reglas de selección de modos según su paridad. Si no tenemos en cuenta la corrección uniforme δG_{bg} , que no posee estructura en las frecuencias vibracionales, se obtienen expresiones analíticas sencillas para una banda semillena a temperatura cero.

Es interesante observar que las dos contribuciones, elástica e inelástica, son funciones universales de la transmisión a través de la cadena, τ . Mientras la corrección inelástica es siempre positiva, la elástica produce una reducción de la corriente total. Por otro lado, mientras que la contribución elástica aumenta monótonamente con τ , la inelástica se comporta como $\tau(1-\tau)$, anulándose en el límite de transmisión perfecta, como en el caso del *shot noise* en un contacto cuántico²⁴. El escalón total de conductancia, resultado de la competición entre las partes elástica e inelástica, exhibe un cambio de signo en función de la transmisión:

$$\delta G_{tot} \propto \frac{2e^2}{h} \frac{\lambda^2}{t^2} \tau(1-2\tau) \quad (5.48)$$

Para obtener resultados cuantitativos aun necesitamos modelar las amplitudes de oscilación $a_{i\lambda}$. Las escribimos como las correspondientes a N masas conectadas mediante muelles entre sí y a dos extremos fijos:

$$a_{i\lambda} = \sqrt{\frac{\hbar}{M\omega_\lambda(N+1)}} \sin\left(\frac{i\pi\lambda}{N+1}\right) \quad (5.49)$$

donde la frecuencia del modo λ viene dada por

$$\omega_\lambda = 2 \sqrt{\frac{k}{M}} \sin\left(\frac{\pi\lambda}{2(N+1)}\right) \quad (5.50)$$

En la Figura 15 se presenta el salto de conductancia absoluto (del que se ha eliminado el fondo) obtenido con el modelo analítico (líneas) y con el cálculo completo (símbolos), normalizados por $t^2\omega_N/\tau\lambda^2$, para cadenas de 3 y 4 átomos y distintos valores de τ . Para cambiar la transmisión en el caso impar asimetrizamos los enganches con los electrodos, con valores de $W_{L,R}$ entre 0.2 y 6 t ; en el caso par, mantenemos $W_{L,R}$ constante y variamos t entre 0.18 y 1.0 $W_{L,R}$.

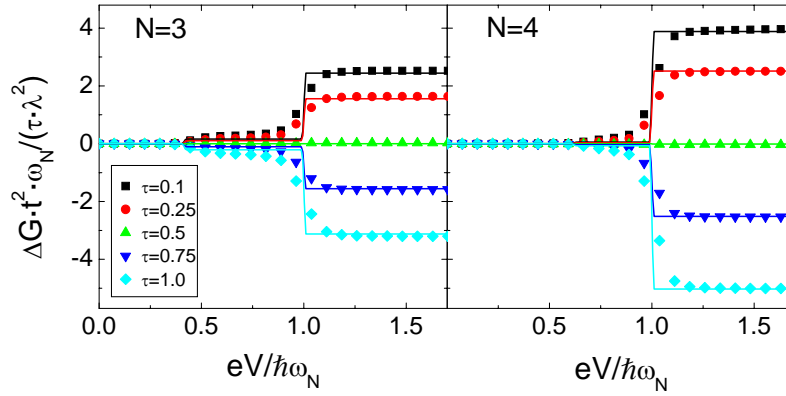


Figura 15. Evolución de los escalones de la conductancia en función de la transmisión para cadenas de 3 y 4 átomos. Los símbolos corresponden al cálculo completo y las líneas a las expresiones obtenidas para el modelo simplificado.

Como puede verse, el comportamiento de la conductancia y su evolución con τ son reproducidos perfectamente con el modelo mínimo, salvo por el ensanchamiento introducido por la anchura intrínseca de los modos fonónicos. Aunque sólo hemos comparado los resultados para dos tamaños de cadenas cortas, $N = 3$ y 4 , el acuerdo sigue manteniéndose para cadenas mayores.

Con este modelo podemos calcular la conductancia de cadenas de cualquier longitud, como se muestra en la Figura 16 para N hasta 50. El comportamiento es totalmente lineal y coincide perfectamente con el cálculo completo, representado por símbolos. Dentro del modelo propuesto para las amplitudes, podemos obtener la expresión del salto de conductancia asociado al modo λ , en función de N :

$$\Delta G_\lambda = \begin{cases} \frac{\hbar}{M\omega_\lambda(N+1)} \frac{\lambda_{ep}^2}{t^2} \left(2 \cot\left(\frac{\pi\lambda}{N+1}\right) \left(1 - \cos\left(\frac{\pi\lambda}{N+1}\right) \right) \right)^2, & \lambda + N = \text{par} \\ 0, & \lambda + N = \text{impar} \end{cases} \quad (5.51)$$

Como vemos, en este modelo se hacen evidentes las reglas de selección, puesto que sólo aparecen saltos de conductancia cuando la paridad del modo coincide con la del número de átomos en la cadena.

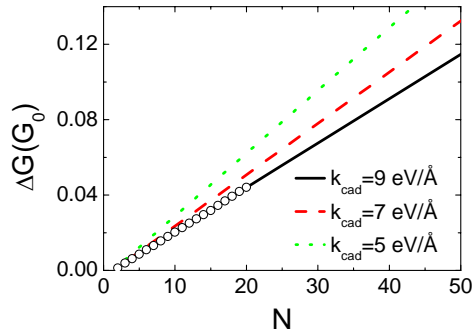


Figura 16. Caída total de conductancia en condiciones de transmisión perfecta, calculada mediante el modelo mínimo (líneas) y el cálculo completo (símbolos) para distintos valores de la constante elástica en la cadena.

5.5 Validez del modelo mínimo

Con la intención de analizar hasta qué punto sigue siendo válido el modelo que ha dado lugar a las expresiones para la corrección de la corriente, hemos investigado en detalle el efecto de distintas desviaciones respecto de las condiciones ideales consideradas.

5.5.1 Desviación del llenado mitad

Hasta el momento hemos considerado el caso de una banda semillena, pero podemos controlar el llenado de la banda introduciendo un nivel ε , que produzca un corrimiento de la misma. Al incluir el nivel en las expresiones, las correcciones que aparecen son de orden $(\varepsilon/W_{el})^2$, siendo W_{el} la anchura típica de banda.

Numéricamente, hemos comprobado que estas correcciones llegan a ser importantes en el límite $\varepsilon \sim W_{el}$, próximo a los casos de llenado 0 ó 1. Para cada nivel variamos la transmisión de la manera habitual, de modo que podamos representar ΔG en función de τ y comparar con la fórmula analítica, proporcional a $\tau(1-2\tau)$. En la Figura 17 se muestran los resultados para $N = 2$ y $N = 3$ y distintos valores de ε , que aparecen indicados. Se incluye, asimismo, la curva analítica para poder apreciar el grado de desviación.

Los valores de ε se expresan en función del acoplo óptimo con los electrodos, $W = \sqrt{zt}$, que define el rango típico electrónico. Las mayores desviaciones tienen lugar para transmisiones cercanas a 1, pero se observa cómo, hasta $\varepsilon \sim 0.5W$, el comportamiento queda muy bien representado por la expresión del modelo. Para ε entre $0.1W$ y $0.5W$, se obtiene un déficit de carga entre el 6% y el 30% respecto del llenado

mitad. Al seguir aumentando ε hasta $\varepsilon \geq W$, aparecen desviaciones importantes, especialmente para $\tau > 0.5$. Estos casos corresponden a llenados entre 0.1 y 0.2, muy alejados ya de la neutralidad de carga.

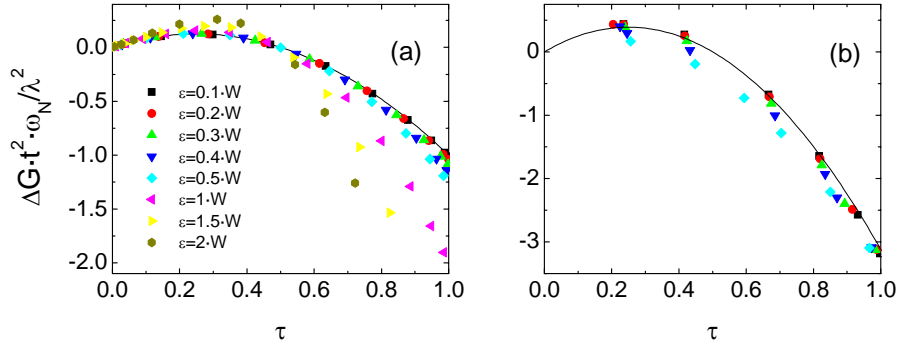


Figura 17. Evolución del escalón de conductancia en función de la transmisión en distintas condiciones de llenado, controlado por el nivel ε , en cadenas de (a) 2 y (b) 3 átomos. La línea corresponde al comportamiento proporcional a $\tau(1-2\tau)$.

Podemos estudiar, además, cómo cambia el resultado cuando se modifica únicamente el nivel de uno de los átomos, que mostramos en la Figura 18 para $N = 2$. Como vemos, el efecto sigue siendo pequeño, salvo para transmisiones cercanas a 1 y corrimientos del orden de W , igual que en el caso anterior.

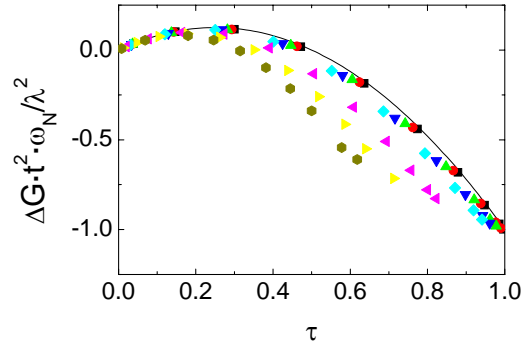


Figura 18. Evolución del escalón de conductancia en función de la transmisión para $N = 2$ cuando sólo se varía el llenado de uno de los átomos. La línea corresponde al comportamiento proporcional a $\tau(1-2\tau)$.

5.5.2 Dos canales

Hemos querido comprobar si nuestro modelo sigue siendo válido cuando se trata de describir un sistema con más de un canal. Para ello consideramos dos bandas a y b , con parámetros ε_a , t_a , ε_b , t_b y t_{ab} como *hopping* entre orbitales de distinto tipo. En principio, este sistema no pretende simular una situación realista, sino representar un caso que sea instructivo. El acoplamiento electrón – fonón lo modelamos como en el caso monocanal, proporcional al *hopping* correspondiente. Diagonalizando la matriz de transmisión en ausencia de interacción electrón – fonón obtenemos los canales con

transmisiones τ_1 y τ_2 , que dependen de los parámetros del sistema. En general, trabajaremos con $\varepsilon_a, \varepsilon_b = 0$ y encontramos una serie de condiciones para los canales:

- (i) Para N impar, $\tau_1 = \tau_2 = \tau$.
- (ii) Para N par, $\begin{cases} \text{si } t_{ab} = \sqrt{t_a t_b}, & \tau_1 = \tau, \tau_2 = 0. \\ \text{si } t_{ab} \neq \sqrt{t_a t_b}, & \tau_1, \tau_2. \end{cases}$

Calculamos la corriente total a través del sistema, con las contribuciones elástica e inelástica y derivamos para calcular la conductancia diferencial. Por otro lado, obtenemos el escalón de conductancia para los dos canales τ_1 y τ_2 mediante la expresión analítica y los sumamos para tener el escalón total. En la Figura 19 comparamos ambos resultados, representando el cálculo completo con símbolos y el modelo analítico con líneas para una cadena corta ($N = 3$) y un caso un poco más largo ($N = 6$). Observamos que, también en este caso, el acuerdo entre el cálculo completo y el modelo es excelente.

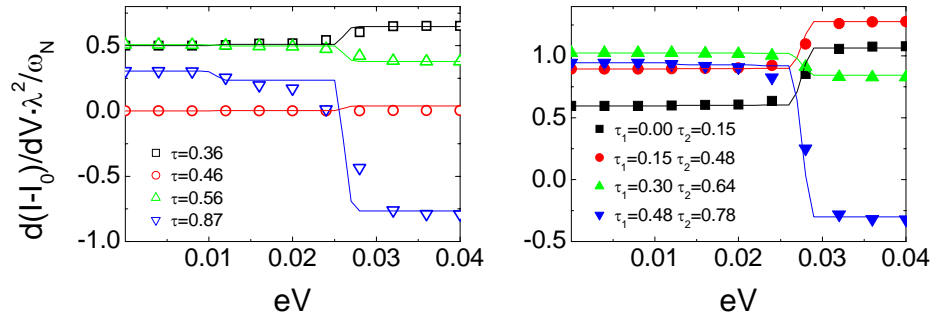


Figura 19. Corrección a la conductancia en un modelo con dos bandas, obtenida mediante el cálculo completo (símbolos) y con la expresión analítica del modelo simplificado (líneas) para cadenas con $N = 3$ (derecha) y $N = 6$ (izquierda).

5.5.3 Modos transversales en cadenas con zigzag

Hasta el momento hemos limitado nuestro análisis a cadenas lineales, en las que no hay acoplamiento con los modos transversales. También el modelo mínimo ha sido construido teniendo en cuenta únicamente los modos longitudinales de la cadena. Veremos a continuación que incluir un cierto grado de zigzag para permitir la participación de los modos transversales en la conducción electrónica no supone un cambio cualitativo de los resultados que hemos presentado.

En la Figura 20 se exhiben los resultados para la conductancia diferencial de cadenas de entre 3 y 6 átomos con un zigzag de 24° . Las figuras (a) y (b) comparten parámetros, aunque en la (b) se ha incluido además una constante elástica a segundos vecinos. Podemos ver que en ninguno de los dos casos se observan diferencias importantes entre sí ni con respecto al caso sin modos transversales. La amplitud de los escalones menores, así como su anchura y su voltaje de activación, pueden modificarse ligeramente, puesto que es en esa región donde se concentran las energías de los modos transversales, pero no aparecen cambios drásticos mientras el grado de zigzag se

mantenga dentro de límites razonables.

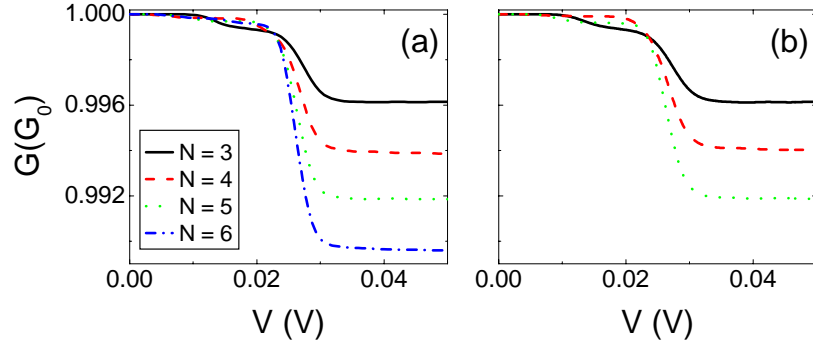


Figura 20. Conductancia diferencial en función del voltaje para cadenas de longitud entre 3 y 6 átomos, con una configuración en zigzag y constante elástica a segundos vecinos (a) $k_2 = 0$ y (b) $k_2 = 0.2 \cdot k_{cad}$.

5.6 Acoplamiento local

A pesar de que nos hemos centrado en el acoplamiento no – local, que es el que domina los efectos de la interacción electrón – fonón en las condiciones típicas, hemos analizado someramente el caso de acoplamiento local, cuyas características fundamentales comentaremos en esta sección.

En este caso, el Hamiltoniano de interacción se escribe:

$$\mathbf{H}_{e-ph} = \sum_i \alpha_i \mathbf{c}_i^\dagger \mathbf{c}_i \phi_i \quad (5.52)$$

donde el acoplamiento α_i se obtiene de la expansión en serie de las energías de sitio:

$$\varepsilon_i \approx \varepsilon_i^0 + \left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial r} \right|_0 u_i \quad (5.53)$$

Puesto que consideraremos que los niveles de todos los átomos se modifican por igual frente a pequeños desplazamientos, podemos prescindir del subíndice en α_i e identificarlo con el parámetro que controla la interacción, λ_{ep} .

En las expresiones de la corriente y al vestir las funciones de Green debemos utilizar ahora la autoenergía:

$$\Sigma_{ij}(\omega) = \frac{i}{2\pi} \lambda_{ep}^2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' G_{ij}(\omega') D_{ij}(\omega - \omega') \quad (5.54)$$

En el caso de transmisión perfecta, en el que los *hoppings* cumplen las relaciones que garantizan $\tau = 1$ y los niveles atómicos en la cadena son cero, el escalón de conductancia aumenta linealmente con el número de átomos, al igual que en el acoplamiento no local, como apreciamos en el inserto de la Figura 21a. No obstante, a diferencia de lo que observábamos en la Figura 9 para el acoplamiento no local, no se

aprecian a simple vista otras características aparte del escalón principal. A continuación compararemos los resultados para cadenas de 5 átomos con los dos tipos de acoplamiento. En la Figura 21 se muestran las conductancias diferenciales y sus derivadas; además, se indican mediante líneas discontinuas las posiciones de las resonancias en las densidades de estados fonónicas.

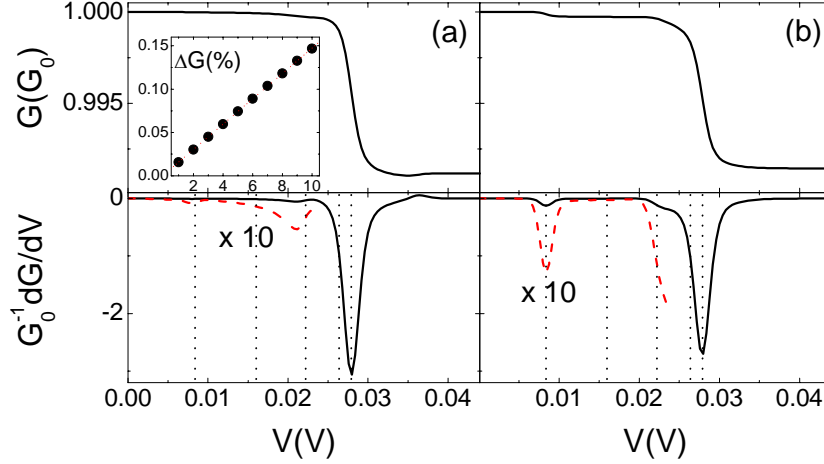


Figura 21. Conductancia diferencial y su derivada para una cadena de 5 átomos con acoplamiento (a) local y (b) no local. El parámetro λ_{ep} se ha escogido de modo que las caídas totales de conductancia en ambos casos sean comparables. Las líneas discontinuas marcan las resonancias en la PDOS.

La comparación directa entre los dos tipos de acoplamiento muestra que, mientras en el caso no local son claramente visibles dos escalones, asociados a los modos primero y quinto, en el caso local asistimos a un descenso casi continuo de la conductancia hasta llegar al escalón principal. Al aumentar en la curva de la derivada de la conductancia la zona $V < 0.025$ V, aparecen características relacionadas con los modos primero y tercero, mucho menos destacadas que en el caso no local, y se aprecia también un fondo que crece de forma continua. La proximidad entre los modos tercero y quinto y su anchura intrínseca hacen que el escalón asociado al tercero, de pequeña amplitud, aparezca ligeramente desplazado respecto de la energía $\hbar\omega_3$.

Las reglas de selección que permiten el acoplamiento únicamente con los modos de la misma paridad que la cadena siguen vigentes y la corrección a la conductancia a $\tau = 1$ viene dada, en el marco del modelo mínimo, por:

$$\delta G = -\frac{2e^2}{h} \frac{1}{2W^2} \frac{\lambda_{ep}^2}{(N+1)} \sum_{\lambda \text{ par}} \frac{1}{\omega_\lambda} \left(\frac{\sin(\gamma N/2)}{\cos(\gamma/2)} \right)^2, \quad N \text{ par} \quad (5.55)$$

$$\delta G = -\frac{2e^2}{h} \frac{1}{2W^2} \frac{\lambda_{ep}^2}{(N+1)} \sum_{\lambda \text{ impar}} \frac{1}{\omega_\lambda} \left(\frac{\cos(\gamma N/2)}{\cos(\gamma/2)} \right)^2, \quad N \text{ impar} \quad (5.56)$$

Podemos estudiar la evolución del comportamiento con la transmisión del sistema, controlándola a través de los *hoppings* del enganche y de la cadena. En la Figura 22 se representa la corrección a la conductancia en cadenas de un solo átomo con

distinto grado de asimetría en el acoplamiento con los electrodos y transmisiones entre 0 y 1.

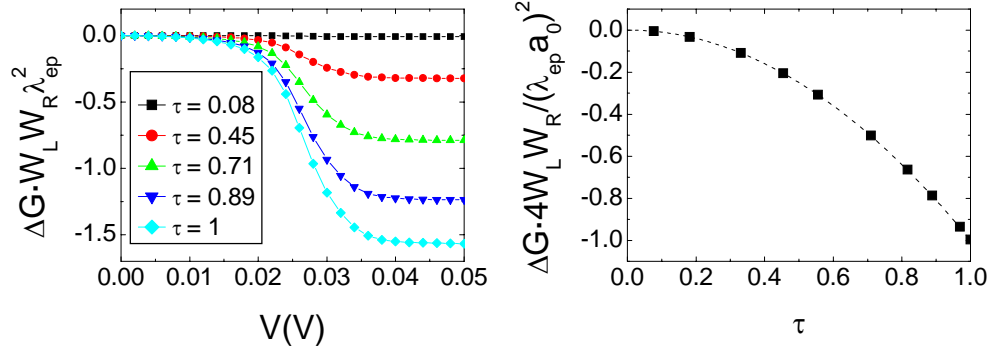


Figura 22. Izquierda: Evolución de la corrección a la conductancia para el contacto monoatómico en función de la transmisión, controlada a través del acoplamiento con los electrodos. Derecha: Variación total de conductancia en función de la transmisión (símbolos) y ajuste cuadrático (línea).

A medida que disminuye la transmisión, decrece monótonamente el escalón de conductancia hasta desaparecer en $\tau = 0$. No se observa en este caso un cambio de signo en el escalón de conductancia para ningún valor de τ . En la figura aparece también la amplitud de la caída de conductancia en función de la transmisión, con un comportamiento cuadrático. En efecto, dentro del modelo mínimo propuesto en la sección 5.4 es inmediato comprobar que la caída de conductancia para el contacto monoatómico es de la forma:

$$\Delta G = -\frac{2e^2}{h} \frac{1}{4W_L W_R} \lambda_{ep}^2 |a_0|^2 \tau^2 \quad (5.57)$$

En el caso de cadenas mayores el comportamiento es más complicado y aparecen contribuciones importantes de modos de menor frecuencia, como mostramos en la Figura 23, pero tampoco se observa una inversión del signo del escalón de conductancia.

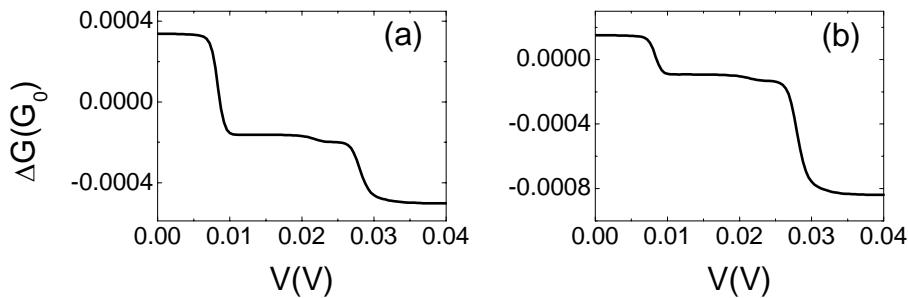


Figura 23. Corrección a la conductancia para una cadena de 5 átomos con distinto acoplamiento con los electrodos y transmisión (a) 0.33 y (b) 0.89.

Además de a través de los *hoppings*, podemos cambiar la transmisión del sistema introduciendo unos niveles atómicos que variaremos a voluntad. Así, moviendo

los niveles atómicos entre 0 y 3 W , siendo W el acoplamiento con cualquiera de los electrodos, en contactos de 1 y 2 átomos, obtenemos las curvas de la Figura 24, donde también se indican las transmisiones.

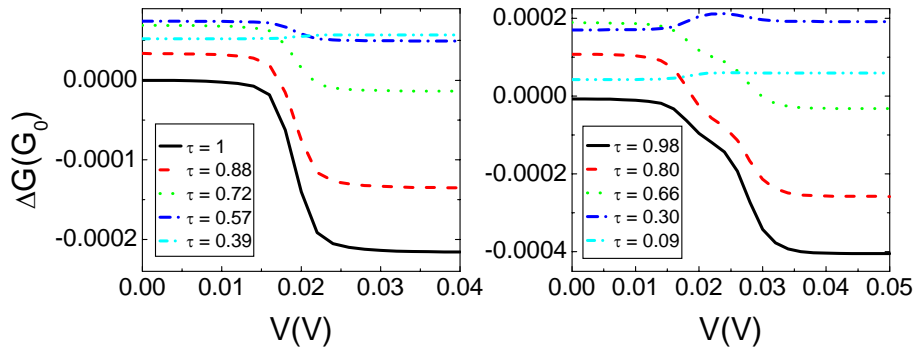


Figura 24. Corrección a la conductancia para contactos de 1 (izda.) y 2 (dcha.) átomos con distinta transmisión, controlada a través de los niveles atómicos e indicada en la figura.

Aparece ahora una inversión de signo en el escalón de conductancia en un valor de τ que depende del número de átomos en la cadena: $\tau = 0.5$ para $N = 1$, como en el acoplamiento no local y $\tau \sim 0.4$ para $N = 2$. A medida que aumenta la longitud de la cadena es necesario disminuir más la transmisión para encontrar la inversión del escalón, introduciendo niveles atómicos cada vez mayores. No es la única diferencia que aparece con respecto al caso no local. Además, encontramos saltos de conductancia que no obedecen las reglas de selección de modos. Ya para $N = 2$ aparecen dos saltos de conductancia bien visibles, como se muestra en la Figura 25 para $\varepsilon_0 = 0.5 W$, asociados a las dos resonancias de la densidad de estados vibracional de la cadena diatómica.

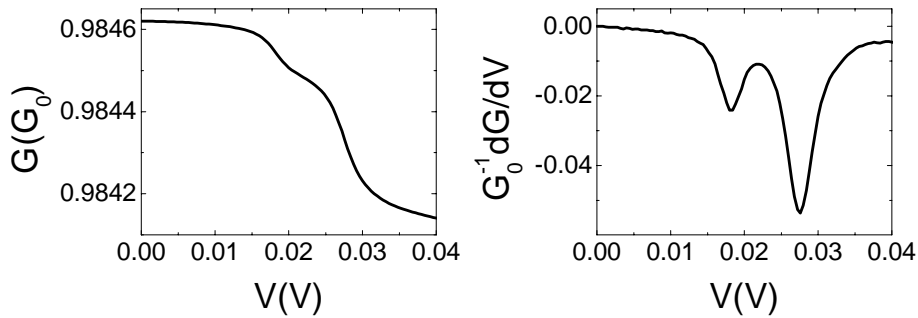


Figura 25. Conductancia diferencial y su derivada en función del voltaje para una cadena de 2 átomos con $\varepsilon_0 = 0.5 W$.

La tercera diferencia con respecto a la suposición de acoplamiento no local es la amplitud de las características menores. Mientras que en aquella casi la totalidad de la variación de conductancia se concentraba en el voltaje asociado al modo máximo, no sucede lo mismo ahora, cuando los escalones correspondientes a modos menores pueden ser comparables e incluso mayores que el principal, como veíamos en la Figura 23. Este hecho queda patente en la Figura 26a, para una cadena de 3 átomos y niveles 0.75 y 1.0 W . La comparación de estos resultados con las medidas experimentales de la

Figura 13 hace que podamos descartar el acoplamiento local como mecanismo de interacción electrón – fonón en el caso del oro.

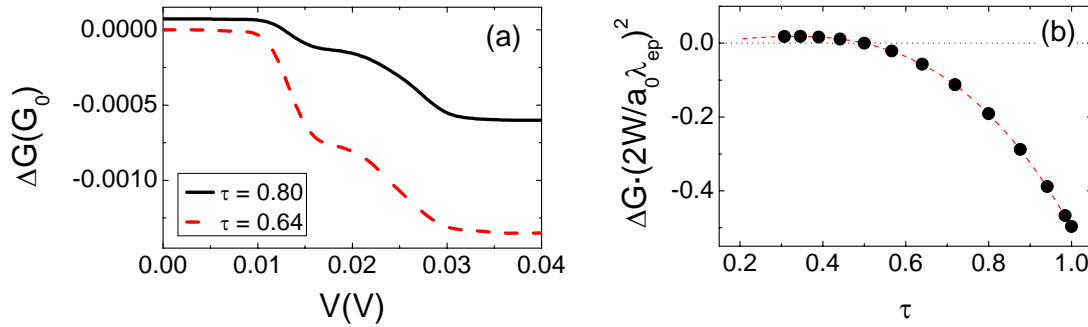


Figura 26. (a) Corrección a la conductancia para una cadena de 3 átomos con niveles $\varepsilon_0 = 0.75$ y $1 W$ y transmisiones 0.80 y 0.64, respectivamente. (b) Salto de conductancia normalizado para el contacto monoatómico en función de la transmisión (símbolos) y resultado analítico (línea).

Al añadir niveles, el modelo mínimo pierde toda su potencia, puesto que la relación entre las funciones de Green de la cadena y la expresión de la transmisión en términos de los parámetros del sistema se complican. No obstante, aún es factible obtener una expresión analítica sencilla para el contacto monoatómico. En este caso, haciendo $W_L = W_R = W$ por simplicidad, el salto de conductancia en función de la transmisión viene dado por:

$$\Delta G = \frac{2e^2}{h} \frac{\lambda_{ep}^2}{4W^2} |a_0|^2 \tau^2 (1 - 2\tau) \quad (5.58)$$

En el panel (b) de la Figura 26 se muestra la amplitud normalizada del escalón de conductancia para el contacto monoatómico, con niveles entre 0 y $3 W$ que mantienen la transmisión entre 1 y 0.3, aproximadamente. Podemos apreciar el magnífico acuerdo con el resultado analítico.

5.7 Conclusiones

Hemos realizado un análisis teórico de la interacción electrón – fonón en dispositivos conductores de tamaño atómico, utilizando un modelo de enlaces fuertes y técnicas de funciones de Green – Keldysh para calcular las propiedades de transporte del sistema. Nuestra descripción, a diferencia de otros trabajos teóricos, permite incorporar al mismo nivel los efectos debidos al acoplamiento eléctrico y mecánico con los electrodos. En efecto, el paralelismo entre el modelo *TB* para la parte electrónica y la aproximación armónica para la fonónica, nos permite realizar un tratamiento análogo del acoplamiento eléctrico y mecánico. A través de la comparación con resultados de Agraït *et al.*, hemos demostrado que la conductancia diferencial obtenida teóricamente reproduce adecuadamente las medidas experimentales en cadenas de oro a baja temperatura.

En las condiciones típicas correspondientes a cadenas atómicas metálicas, hemos

mostrado que es posible realizar ciertas aproximaciones para reducir la teoría a un modelo mínimo, dentro del cual las correcciones a la corriente debidas a la interacción electrón – fonón pueden ser factorizadas en una parte puramente electrónica y otra que contiene la información fonónica. Mientras que la primera puede ser escrita en términos de la transmisión en ausencia de interacción, la segunda es responsable de las reglas de selección relacionadas con la paridad de los modos y de la dependencia con la longitud de la cadena observada para la cadena lineal. Este modelo mínimo reproduce las características principales de la interacción electrón – fonón y concuerda perfectamente con los resultados obtenidos mediante el cálculo completo.

Las expresiones analíticas derivadas a partir del modelo mínimo predicen que la caída de conductancia asociada a la excitación de un modo longitudinal, observada en experimentos en condiciones cercanas a transmisión perfecta, evoluciona hacia una corrección positiva a medida que disminuye la transmisión del canal, con el cambio de signo en $\tau = 1/2$. Sería interesante verificar experimentalmente esta predicción en sistemas monocanal con transmisiones bajas, como podrían ser cadenas de oro con impurezas de oxígeno o azufre, o bien en contactos atómicos con canales parcialmente abiertos, como el aluminio²⁵.

Para comprobar en qué medida siguen siendo válidas las expresiones obtenidas con nuestro modelo al relajar las condiciones impuestas, hemos analizado distintos efectos. Al permitir la desviación respecto del llenado mitad, sólo se aprecian correcciones importantes cuando el corrimiento de la banda es tal que el sistema se aproxima al llenado 0 ó 1. Además, se ha verificado que en un caso con dos bandas la conductancia total puede ser descrita analíticamente como la adición de las contribuciones de dos canales independientes. Por último, hemos visto que el incluir los modos transversales que surgen al permitir un cierto grado de zigzag no afecta de forma sustancial al comportamiento general descrito.

En cuanto al acoplamiento local en la interacción electrón – fonón, hemos demostrado que, en condiciones de transmisión cercana a 1, no permite explicar las características que se observan en la conductancia diferencial experimental de cadenas de oro, al contrario de lo que sucede con el acoplamiento no – local.

En conclusión, hemos obtenido expresiones analíticas que describen apropiadamente las características fundamentales de la conducción en presencia de interacción electrón – fonón y que resultan válidas en un rango bastante amplio de condiciones, donde quedan incluidas las experimentales típicas.

-
- ¹ N. Agraït, C. Untiedt, G. Rubio – Bollinger y S. Vieira, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 21683 (2002).
 - ² N. Agraït, C. Untiedt, G. Rubio – Bollinger y S. Vieira, *Chem. Phys.* **281**, 231 (2002).
 - ³ R. H. M. Smit, Y. Noat, C. Untiedt, N. D. Lang, M. C. van Hemert y J. M. van Ruitenbeek, *Nature* **419**, 906 (2002).
 - ⁴ Y. – C. Chen, Michael Zwolak y M. di Ventra, *Nano Lett.* **4**, 1709 (2004).
 - ⁵ M. J. Montgomery, J. Hoekstra, T. N. Todorov y A. P. Sutton, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 731 (2003).
 - ⁶ T. Frederiksen, M. Brandbyge, N. Lorente y A. – P. Jauho, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 256601 (2004).
 - ⁷ T. N. Todorov, J. Hoekstra y A. P. Sutton, *Phil. Mag. B* **80**, 421 (2000).
 - ⁸ D. A. Papaconstantopoulos y M. J. Mehl, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R413 (2003).
 - ⁹ J. K. Viljas, J. C. Cuevas, F. Pauly y M. Häfner, *Phys. Rev. B* **72**, 245415 (2005).
 - ¹⁰ L. Stella, G. E. Santoro, M. Fabrizio y E. Tosatti, *Surf. Science* **566**, 430 (2004).
 - ¹¹ T. Frederiksen, M. Brandbyge, A. – P. Jauho y N. Lorente, *cond-mat/0411108* (2004).
 - ¹² M. Paulsson, T. Frederiksen y M. Brandbyge, *Phys. Rev. B* **72**, 201101 (2005).
 - ¹³ R. Cron, M. F. Goffman, D. Esteve y C. Urbina, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4104 (2001).
 - ¹⁴ B. Ludoph y J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. B* **61**, 2273 (2000).
 - ¹⁵ E. Scheer, N. Agraït, J. C. Cuevas, A. Levy Yeyati, B. Ludoph, A. Martín – Rodero, G. Rubio – Bollinger, J. M. van Ruitenbeek y C. Urbina, *Nature* **394**, 154 (1998).
 - ¹⁶ L. de la Vega, A. Martín – Rodero, N. Agraït y A. Levy Yeyati, *Phys. Rev. B* **73**, 075428 (2006).
 - ¹⁷ S. Barišić, J. Labbé y J. Friedel, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 919 (1970).
 - ¹⁸ W. P. Su, J. R. Schrieffer y A. H. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1698 (1979).
 - ¹⁹ C. Caroli, R. Combescot, P. Nozieres y D. Saint – James, *J. Phys. C : Solid State Phys.* **5**, 21 (1972).
 - ²⁰ A. B. Migdal, *Sov. Phys. – JEPT* **7**, 996 (1958).
 - ²¹ A. L. Fetter y J. D. Wallecka, *Quantum theory of many – particle systems* (McGraw – Hill, 1971).
 - ²² P. Hyldgaard, S. Hershfield, J. H. Davies y J. W. Wilkins, *Ann. Phys.* **236**, 1 (1994).
 - ²³ M. Paulsson, T. Frederiksen y M. Brandbyge, *Nano Lett.* **6**, 258 (2006).
 - ²⁴ V. A. Khlus, *Sov. Phys. JETP* **66**, 1243 (1987).
 - ²⁵ J. C. Cuevas, A. L. Yeyati y A. Martín – Rodero, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1066 (1998).

6 Simulación de la evolución de cadenas atómicas de oro en procesos de compresión y elongación

Hasta el momento, hemos centrado nuestra atención en el cálculo de propiedades de transporte electrónico en situaciones estáticas, configuraciones particulares de contactos nanométricos y cadenas atómicas. Empleando una parametrización TB dependiente del entorno, hemos analizado el comportamiento de contactos atómicos de oro a lo largo de sus procesos de formación y de ruptura. A través de simulaciones de dinámica molecular, veremos que la conductancia y la fuerza, así como los modos de vibración, son magnitudes estrechamente ligadas a la deformación estructural del sistema.

6.1 Introducción

6.1.1 Propiedades mecánicas en la escala nanométrica

El primer cálculo de la conductancia durante el proceso de formación y posterior ruptura de un contacto metálico fue llevado a cabo por Todorov y Sutton¹, empleando un potencial de tipo Finnis – Sinclair para la dinámica molecular y un modelo TB, en combinación con el formalismo de funciones de Green, para la conductancia. En la Figura 1a se muestra la conductancia, en unidades de G_0 , en función del número de iteraciones. Los autores confirmaron que la formación y evolución del contacto atómico tienen lugar a través de una serie de cambios estructurales bruscos, que quedan reflejados en la conductancia como variaciones abruptas, como había sido observado experimentalmente por Muller *et al.*² en contactos de platino, creados mediante uniones de rotura controladas mecánicamente, en vacío y a una temperatura de 1.2 K. En la Figura 1b aparecen dos curvas de conductancia, tomadas en el mismo contacto y trasladadas horizontalmente para apreciarlas mejor, en función del voltaje que controla el estiramiento del contacto. Se estima que, en la escala de voltajes, 10 V corresponden aproximadamente a 1 Å.

A estos cálculos les siguieron nuevos experimentos y simulaciones de dinámica molecular^{3,4,5,6} en distintos metales y condiciones, con resultados similares. Experimentalmente, Agraït *et al.*⁷ y Rubio *et al.*⁸ encontraron, en sendos experimentos en contactos nanométricos de oro a temperaturas de helio líquido y ambiente, respectivamente, una correlación entre la fuerza aplicada y la conductancia, al igual que Todorov *et al.*⁹ al estirar contactos de oro en simulaciones de dinámica molecular a 1 K.

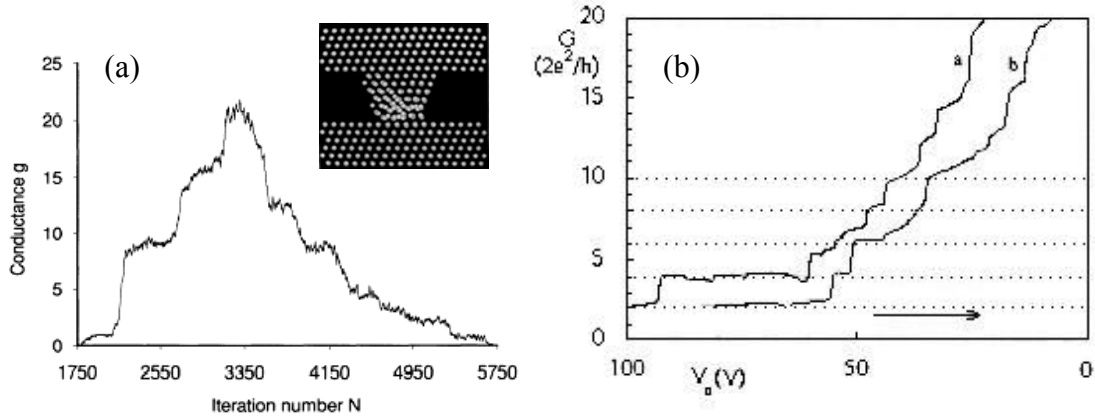


Figura 1. (a) Conductancia (en unidades de G_0) en función del número de iteración de la simulación dinámica en el proceso de formación y ruptura del contacto. La temperatura se mantiene constante en 300 K durante todo el proceso. Inserto: Imagen del contacto en el paso 2730 de la simulación. (b) Conductancia experimental de contactos de platino a 1.2 K *versus* el voltaje que controla el estiramiento. En esta escala 10 V equivalen aproximadamente a 1 Å.

Landman *et al.*¹⁰ y Torres *et al.*¹¹ analizaron la reversibilidad de los procesos de estiramiento y compresión en contactos atómicos. Los primeros realizaron un análisis conjunto, teórico y experimental, de la conductancia de contactos grandes de oro, investigando la capacidad de revertir las deformaciones plásticas observada experimentalmente. Torres *et al.* presentan un modelo, que comparan con cálculos exactos *FE*, para explicar el mecanismo implicado en la deformación de los contactos y su relación con la conductancia. Stafford *et al.*¹², por su parte, proponen un modelo de *jellium* para obtener la cohesión y conductancia de nanoestructuras en términos de la matriz de *scattering* electrónico.

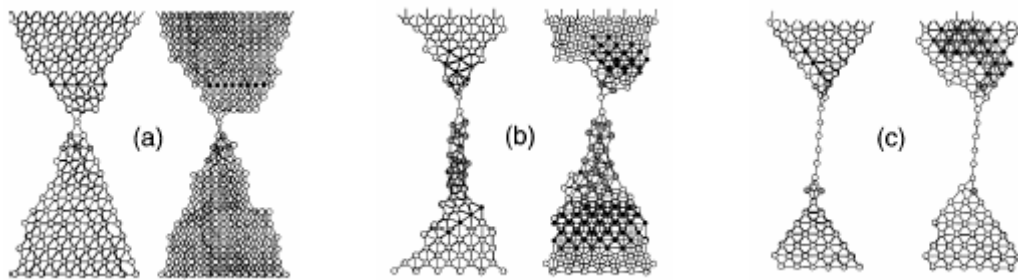


Figura 2. Configuraciones atómicas (desde dos puntos de vista) justo antes de la ruptura, obtenidas mediante simulaciones de dinámica molecular en nanocontactos de oro con orientaciones cristalinicas (a) (111), (b) (110) y (c) (100) por Sørensen *et al.*

Sørensen *et al.*¹³, empleando simulaciones de dinámica molecular con un potencial *EMT*, analizaron en profundidad la deformación mecánica que tiene lugar en el proceso de elongación de contactos de oro y níquel, a temperaturas de 12 y 290 K y con tres orientaciones cristalinicas distintas para el contacto: (111), (110) y (100). Calcularon, asimismo, la conductancia a lo largo del proceso. La principal diferencia que encuentran entre los dos metales es la tendencia del oro a formar contactos más

largos y estrechos, incluso monoatómicos, mientras que con el níquel se rompen a partir de los dos átomos de anchura. En cuanto a la temperatura, no perciben ninguna diferencia destacable entre las dos consideradas. Sí observan, en cambio, comportamientos distintos en función de la orientación cristalina, especialmente en las últimas fases del proceso de estiramiento. En la Figura 2 se muestran imágenes, desde dos puntos de vista, de configuraciones atómicas típicas justo antes de la ruptura para las tres orientaciones. La dirección (110) tiene más facilidad que la (111) para formar cuellos largos y estrechos, con 2 ó 3 átomos de sección, pero es la (100) la que presenta la mayor facilidad para estrecharse y da lugar, en ocasiones, a cadenas monoatómicas de varios átomos de longitud, como se aprecia en la figura.

6.1.2 Dinámica de cadenas atómicas

En 2001 Rubio – Bollinger *et al.*¹⁴ realizaron un experimento similar a los de las referencias 7 y 8, en contactos de oro de tamaño monoatómico a 4.2 K. Para ello, emplearon un *STM* con un sensor de fuerzas acoplado y una muestra de oro de 0.125 mm de diámetro y una pureza del 99.99%. Comenzando con una nanoconstricción previamente formada, el contacto es sometido a un proceso de elongación a velocidad constante de 0.5 nm/s. Durante el proceso de fabricación y de ruptura se miden la fuerza y la conductancia, aplicando un voltaje de 10 mV. En la Figura 3 se muestran ambas curvas, además de los resultados de una simulación de dinámica molecular equivalente al experimento (panel (c)).

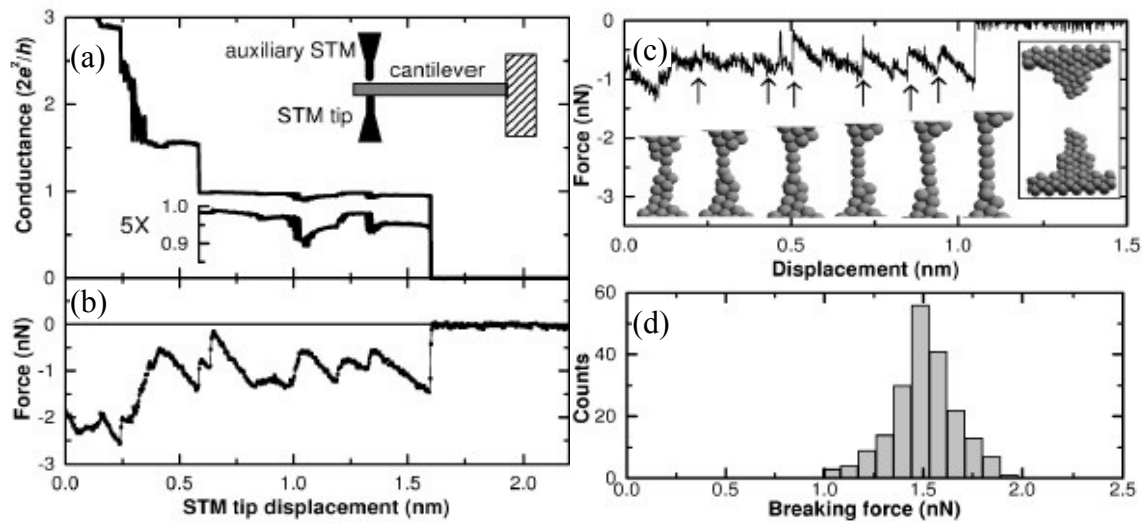


Figura 3. Medida simultánea de la (a) conductancia y de la (b) fuerza durante la fabricación y ruptura de una cadena de oro. La conductancia del último *plateau* ha sido amplificada para destacar su estructura. En el inserto se muestra un esquema del montaje experimental. (c) Fuerza calculada en la simulación de dinámica molecular, con imágenes de la geometría en algunos puntos del proceso. (d) Histograma de la fuerza necesaria para romper la cadena, calculada a partir de 200 realizaciones experimentales.

La curva de la fuerza presenta un comportamiento en forma de diente de sierra, con una serie de fases elásticas interrumpidas por abruptos reordenamientos estructurales. La conductancia exhibe un comportamiento escalonado hasta alcanzar un

valor cercano al cuanto, correspondiente al contacto monoatómico. A partir de este punto, aún es posible estirar el contacto una longitud de 1 nm, dando lugar a una cadena de 4 átomos que termina por romperse. A diferencia de lo observado en contactos de mayor tamaño, la conductancia en este último *plateau* es casi constante, con algunas características asociadas a los saltos de la fuerza, pero de pequeña amplitud. En el experimento se encuentra, además, que la fuerza necesaria para romper la cadena es bastante constante, con un valor aproximado de 1.5 nN, como puede verse en el histograma del panel (d), construido a partir de 200 realizaciones.

La simulación de dinámica molecular tiene por objeto servir como complemento al experimento y clarificar el comportamiento descrito. Empleando un potencial *EMT*, se parte de un contacto de varios átomos de sección y se estira a una velocidad de 2 m/s. En la Figura 3d se muestra la curva de la fuerza, con las imágenes de algunos puntos concretos del proceso. Al igual que en el experimento, la curva de la fuerza tiene forma de diente de sierra, con zonas de estiramiento elástico y saltos espaciados longitudes menores que la distancia interatómica. Se aprecia que no todos los saltos tienen la misma amplitud. En general, los de mayor amplitud están relacionados con la incorporación a la cadena de átomos procedentes de los electrodos, mientras que los menores corresponden a relajaciones atómicas de átomos situados en los electrodos en un entorno cercano a la cadena.

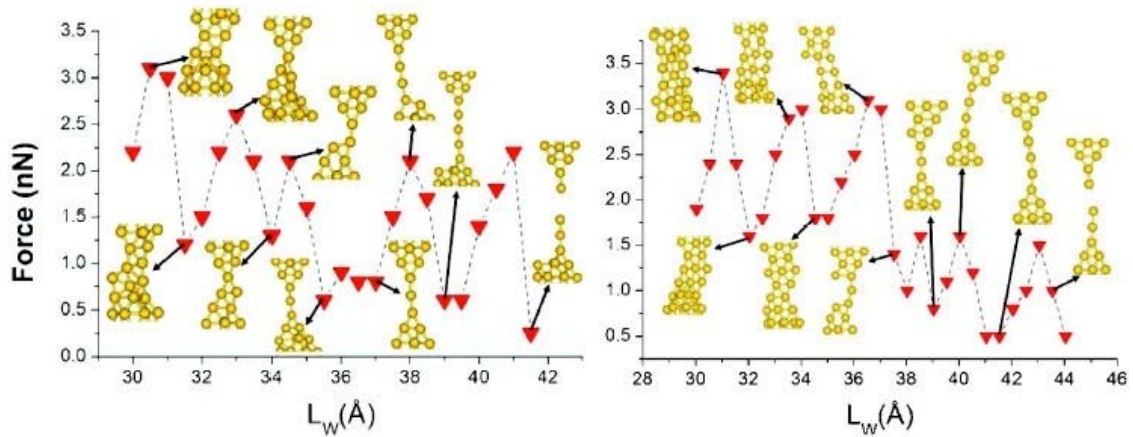


Figura 4. Fuerza de estiramiento actuando sobre el nanohilo de oro en fases seleccionadas de dos simulaciones realizadas por da Silva *et al.*^{17,18}. Las imágenes muestran los cambios estructurales más relevantes del proceso. Las fuerzas finales antes de la ruptura son de 2.2 y 1.5 nN, en buen acuerdo con la experimental, 1.5 ± 0.3 nN.

Nuevas simulaciones han surgido después de estos experimentos, entre ellas los de Jelínek *et al.*¹⁵ en aluminio y las de Picaud *et al.*¹⁶ en oro. Especialmente interesantes resultan los trabajos de da Silva *et al.*^{17,18}, por su relación con nuestro propio análisis y porque utilizan la parametrización *NRL – TB*, empleada también en nuestro caso. Analizan la formación, evolución y ruptura de nanohilos de oro, comparando con resultados *ab initio* y experimentales y calculando las densidades de estados para algunas geometrías concretas. Al contrario que Sørensen *et al.*, estirando contactos tridimensionales en la dirección (111) consiguen observar la formación de cadenas monoatómicas en algunas ocasiones, después de la aparición de una cierta estructura precursora. En la Figura 4 se muestran las curvas de la fuerza aplicada sobre la cadena

para dos simulaciones distintas, acompañadas por imágenes de la geometría en puntos relevantes del proceso. El comportamiento es similar al descrito por Rubio – Bollinger *et al.*, con caídas abruptas asociadas a cambios estructurales, aunque no se distinguen con claridad las fases de elongación elástica.

6.1.3 Motivación

Como complemento a nuestro trabajo realizado en situaciones estáticas y aprovechando el desarrollo de un formalismo *TB* dependiente de la distancia y del entorno atómico¹⁹, hemos llevado a cabo un exhaustivo análisis de las propiedades mecánicas de contactos de oro a través de simulaciones de procesos de compresión de cadenas atómicas y de retracción de contactos. Hemos comenzado investigando la configuración de equilibrio de cadenas lineales acopladas a electrodos, para explorar a continuación la evolución estructural del sistema, así como el comportamiento de la fuerza aplicada, los modos de vibración de la cadena y la conductancia del sistema en función de la separación entre electrodos. Además, hemos analizado el efecto que distintos factores (orientación cristalina, desorden, temperatura, acoplamiento con los electrodos) tienen sobre el resultado. Debemos destacar que por primera vez en un trabajo de estas características todas las propiedades, mecánicas y de transporte, son tratadas con el mismo método teórico.

6.2 Cálculo teórico

6.2.1 Modelo *TB*

Hemos empleado una parametrización *TB* no ortogonal, desarrollada para reproducir la estructura de bandas y la energía total de volumen de distintos metales²⁰, aunque nosotros nos limitaremos al caso del oro. Puesto que la parametrización depende del entorno atómico y es válida en un rango de distancias interatómicas, es viable, en principio, utilizarla para describir sistemas con geometrías distintas de las de volumen^{21,22}.

A pesar de que en el Capítulo 2 fue comentada brevemente esta parametrización, recordaremos ahora las características principales. Para los parámetros *SK* de *hopping* y solape entre orbitales se presupone en este modelo una forma funcional producto de un polinomio y una exponencial:

$$H_{ll'\mu} = (e_{ll'\mu} + f_{ll'\mu}R + g_{ll'\mu}R^2) \exp(-h_{ll'\mu}^2 R) F(R) \quad (6.1)$$

siendo l, l' los orbitales s, p, d , μ el tipo de enlace y $F(R)$ una función de corte, definida en (2.10).

Las energías de sitio se escriben en términos de una densidad atómica, ρ , a la que contribuyen todos los átomos situados dentro de un radio de corte respecto del de referencia:

$$h_{il} = a_l + b_l \rho_i^{2/3} + c_l \rho_i^{4/3} + d_l \rho_i^2 \quad (6.2)$$

$$\rho_i = \sum_j \exp(-\lambda^2 R_{ij}) F(R_{ij}) \quad (6.3)$$

Una comprobación sencilla es averiguar la constante de red, a , que minimiza la energía con esta parametrización. Para ello, basta con calcular la energía total en función del parámetro de red para una celda aproximadamente cúbica a la que le imponemos condiciones de contorno periódicas, de modo se simule el volumen. En la Sección 6.2.3 comentaremos cómo computamos la energía del sistema; nos limitamos ahora a analizar el resultado.

Utilizando una celda de 288 átomos en dirección (111), obtenemos la curva de la energía por átomo en función de la constante de red que aparece en la Figura 5, con un mínimo para $a = 4.063 \text{ \AA}$, con una energía de -3.83 eV , que concuerdan muy bien con los experimentales, de 4.08 \AA y -3.78 eV , respectivamente. Los símbolos corresponden al cálculo, mientras que la línea es un ajuste parabólico que nos permite situar el mínimo de energía.

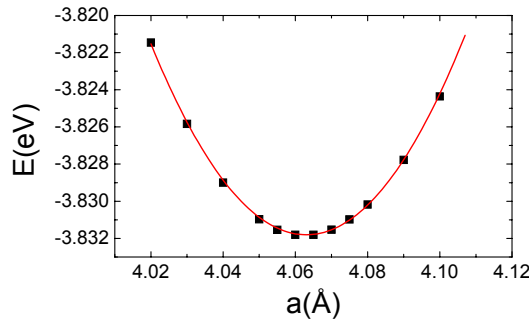


Figura 5. Energía total por átomo en función del parámetro de red calculado para el volumen de oro con el *NRL – TB* (símbolos) y ajuste a una parábola (línea). El mínimo se encuentra aproximadamente en 4.063 \AA .

La ventaja de emplear un modelo *TB* frente a un método *ab initio*, más exacto, es la velocidad del cálculo, lo que permite explorar distintos sistemas o condiciones en un tiempo asequible. Conviene, no obstante, asegurarse de que una parametrización de volumen produce resultados fiables en geometrías de menor coordinación, tales como contactos o cadenas atómicas. Por lo tanto, hemos comparado cálculos de energía, obtenida mediante el modelo *TB* y con un método *ab initio* con el código WIEN2k²³, para la cadena infinita, realizados ambos por A. Saúl.

Se consideran geometrías como la del inserto de la Figura 6, con cadenas lineales y con un grado variable de zigzag. En los paneles (a) y (c) de la figura se muestra la energía, para el cálculo *TB* y *ab initio*, respectivamente, en función de x , la componente de la distancia interatómica en la dirección de la cadena; los círculos corresponden al caso lineal y los cuadrados a la cadena cuyo zigzag minimiza la energía, que aparece en los paneles (b) y (d).

Con la parametrización *TB* se obtiene un mínimo en $x = 2.465 \text{ \AA}$ para la cadena lineal y en $x = 2.23 \text{ \AA}$ para un zigzag de aproximadamente 130° , con energías de -2.2 eV

−2.52 eV, respectivamente. Las energías del cálculo *ab initio* están en una escala distinta, pero podemos comparar las distancias interatómicas de equilibrio y la diferencia energética de los casos con y sin zigzag, con mínimos en $x = 2.27$ y 2.56 Å, respectivamente, y energías de 5.69 y 5.96 eV. Con la parametrización se obtienen distancias de equilibrio algo menores, pero muy cercanas a los valores *ab initio* y la diferencia energética en ambos casos es de aproximadamente 0.3 eV.

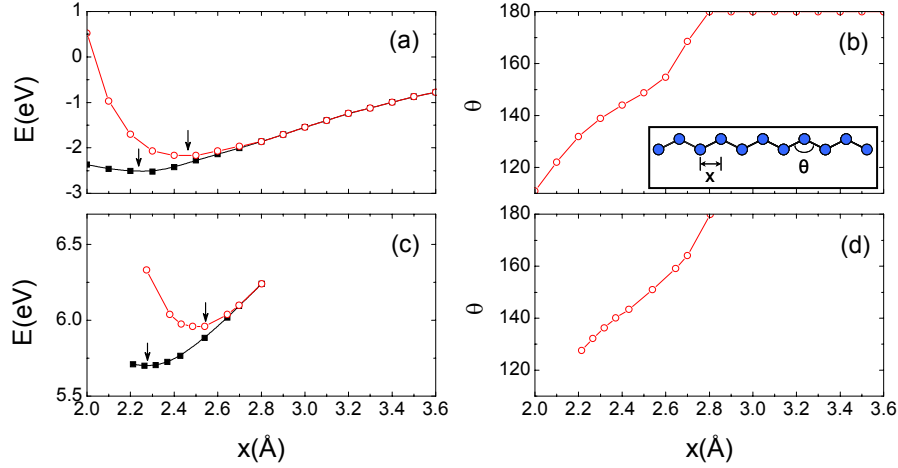


Figura 6. Energía total de la cadena infinita de oro en función de la componente de la distancia interatómica en la dirección de la cadena, calculada (a) con la parametrización *TB* y (c) con el código WIEN2k. Los círculos corresponden a cadenas lineales y los cuadrados a estructuras con el zigzag que minimiza la energía, que aparece en las gráficas de la derecha en ambos casos. En el inserto se muestra la definición de los parámetros en una cadena con zigzag; en la cadena lineal x es simplemente la distancia interatómica.

6.2.2 Sistema

En general, utilizaremos una celda compuesta por lo que denominamos sistema central, que consiste en un dispositivo de tamaño nanométrico, de uno o varios átomos de anchura, conectado a varias capas de estructura fcc. Imponemos condiciones de contorno periódicas, de forma que para la estructura central los electrodos sean estructuras de volumen. El tamaño de la celda debe ser mayor que la distancia de corte, de modo que, con las condiciones de contorno, el sistema central no encuentre las imágenes de sí mismo.

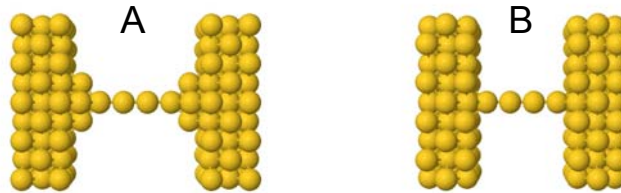


Figura 7. Estructuras para los dos tipos de acoplamiento que consideraremos a lo largo del capítulo, con el sistema central, en este caso una cadena lineal de cuatro átomos, conectado a las superficies del electrodo a través de una pirámide de una o más capas (A) o directamente (B).

El acoplamiento entre el sistema central y las superficies lo podemos realizar a través de una pirámide intermedia o directamente, como se indica en la Figura 7, que denominaremos acoplamiento A y B, respectivamente. Veremos cómo afecta a los resultados el tipo de acoplamiento.

En cuanto a la orientación cristalina de los electrodos y del contacto, hemos mencionado que Sørensen *et al.* encontraban diferencias considerables, dependientes de la dirección, al estirar contactos de oro mediante simulaciones de dinámica molecular. También nosotros analizaremos los casos de orientación (111) y (001).

6.2.3 Dinámica molecular

Implementamos la parametrización *TB* no ortogonal en un programa que permita computar la energía total y las fuerzas sobre los átomos para una geometría determinada, modificando las posiciones atómicas hasta minimizar ambas y encontrar una configuración de equilibrio.

Dada una geometría, una vez construido el Hamiltoniano y la matriz de solapes del sistema, calculamos la energía total a partir de la energía de bandas, como la suma de energía de los estados ocupados. Esta es una buena aproximación, puesto que los parámetros han sido obtenidos de forma que ajusten correctamente no sólo las bandas del volumen, sino también la energía total (ver Capítulo 2). Para calcular las bandas, hemos de diagonalizar el Hamiltoniano, resolviendo la ecuación de autovalores:

$$\mathbf{H}\Psi = \varepsilon\mathbf{S}\Psi \quad (6.4)$$

Utilizamos únicamente el punto Γ , lo que agiliza el cálculo en gran medida y da buenos resultados incluso en metales²⁴, siempre que el sistema sea suficientemente grande, condición que se cumple en nuestro caso, con más de 100 átomos por celda. Llenando las bandas ε_i hasta completarlas con el número de electrones adecuado, obtenemos la energía de Fermi y la energía total del contacto:

$$E_T = \sum_{ocup} \varepsilon_i \quad (6.5)$$

Para buscar la configuración atómica de equilibrio minimizamos las fuerzas hasta que son todas menores que el parámetro de tolerancia impuesto, lo que, a su vez, sitúa el sistema en un mínimo de energía.

Calculamos la componente α de la fuerza sobre el átomo i como la derivada de la energía total respecto del desplazamiento infinitesimal de este átomo en la dirección α :

$$-f_{i\alpha} = \frac{\partial E}{\partial x_{i\alpha}} = \langle \Psi | \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial x_{i\alpha}} | \Psi \rangle - \varepsilon \langle \Psi | \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial x_{i\alpha}} | \Psi \rangle \quad (6.6)$$

donde hemos empleado el teorema de Hellmann – Feynman para escribir la derivada del valor esperado como el valor esperado de la derivada del operador.

Derivando analíticamente tanto las expresiones de SK para las integrales de dos centros como las de los propios parámetros de SK, dados por (6.1) y (6.2), en función de los desplazamientos atómicos, $x_{i\alpha}$, construimos las derivadas de las matrices del Hamiltoniano y del solape. Para hacer más rápido el proceso, es conveniente definir unas matrices densidad ρ , ρ_e :

$$\rho = \Psi \mathbf{O} \Psi^+ \quad (6.7)$$

$$\rho_e = \Psi \mathbf{O}_e \Psi^+ \quad (6.8)$$

siendo \mathbf{O} , \mathbf{O}_e matrices diagonales cuyos elementos son, respectivamente, la ocupación de las bandas, y el producto de la ocupación por el autovalor ε_i , y Ψ la matriz de autovectores. En términos de las matrices densidad, la componente α de la fuerza sobre el átomo i viene dada por:

$$f_{i\alpha} = -Tr \left[\rho \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial x_{i\alpha}} - \rho_e \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial x_{i\alpha}} \right] \quad (6.9)$$

Mientras alguna de las componentes de las fuerzas sea mayor que el parámetro de tolerancia, modificamos las coordenadas de los átomos, calculando las trayectorias que deben seguir para encontrar una situación de equilibrio. Hemos considerado dos formas de hacerlo:

(i) A velocidad cero. Corregimos las coordenadas en cada paso de forma proporcional a las fuerzas del paso anterior, sin tener en cuenta la posible velocidad de los átomos por efecto de la temperatura:

$$\mathbf{r}_i(t_0 + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t_0) + \frac{\mathbf{f}_i}{2m} \Delta t^2 \quad (6.10)$$

Relajar el sistema de esta manera, invirtiendo todo el movimiento en minimizar las fuerzas y despreciando la agitación térmica, es rápido, pero se corre el riesgo de quedar atrapados en un mínimo local que no corresponda a la estructura de mínima energía.

(ii) Algoritmo de Verlet²⁵. Se introduce una temperatura y se generan unas velocidades iniciales compatibles con ella:

$$v = \sqrt{\frac{k_B T}{m}} u \quad (6.11)$$

siendo u un número entre -1 y 1 , que obedece una distribución de probabilidad gaussiana. Empleamos esta velocidad para corregir las coordenadas iniciales:

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i^0 - \mathbf{v}_i \Delta t \quad (6.12)$$

Y en el resto de las iteraciones las coordenadas vienen dadas por:

$$\mathbf{r}_i(t_0 + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t_0) - \mathbf{r}_i(t_0 - \Delta t) + \frac{\mathbf{f}_i}{m} \Delta t^2 \quad (6.13)$$

A pesar de que en este algoritmo no aparece la velocidad de forma explícita, viene dada por:

$$\mathbf{v}_i(t_0) = \frac{\mathbf{r}_i(t_0 + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t_0 - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (6.14)$$

y resulta conveniente calcularla para conocer la energía cinética del sistema y la temperatura a lo largo del proceso:

$$E_k = \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^{nat} v_i^2 \quad (6.15)$$

$$T = \frac{2E_k}{3k_B(N-1)} \quad (6.16)$$

Podemos introducir un factor de amortiguamiento, x_v , para eliminar progresivamente la velocidad de un átomo cuando es opuesta a la fuerza aplicada sobre él, como si existiera una cierta fricción o viscosidad:

$$\mathbf{r}_i(t_0 + \Delta t) = (x_v + 1)\mathbf{r}_i(t_0) - x_v\mathbf{r}_i(t_0 - \Delta t) + \frac{\mathbf{f}_i}{m}\Delta t^2 \quad (6.17)$$

$$\mathbf{v}_i(t_0) = x_v \frac{\mathbf{r}_i(t_0 + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t_0 - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (6.18)$$

Disminuir las velocidades de esta manera es equivalente a ir bajando la temperatura del sistema. A través del parámetro x_v , acotado entre 0 y 1, se controla la rapidez con que se enfría, siendo 0 el caso límite en que la velocidad se anula de una vez y 1 la situación original sin amortiguamiento. En general, es necesario un valor muy grande de este parámetro, próximo a 1, para que el efecto de la temperatura en la relajación sea apreciable.

El método de Verlet puro requiere un gran número de iteraciones para que el sistema alcance una configuración de equilibrio y resulta bastante dependiente del parámetro de temperatura. El método truncado, por el contrario, al ir eliminando la agitación térmica permite la relajación en un número de pasos considerablemente menor, además de no verse tan afectado por el valor de la temperatura. Estamos interesados en describir teóricamente los experimentos de estiramiento de contactos y compresión de cadenas de oro, debemos relajar, por tanto, no una geometría aislada, sino decenas de ellas. Este es uno de los motivos por los que emplearemos, en general, el algoritmo con el factor de amortiguamiento

Además, limitaremos la relajación a la zona central del contacto y a los vecinos más cercanos en el electrodo. Esta forma de actuar nos permite agilizar el cálculo sobremanera y la información que perdemos sobre reestructuraciones en los electrodos tiene un interés secundario.

6.2.4 Simulación de compresión y estiramiento

Para simular el proceso de compresión de una cadena (o estiramiento de un contacto), acercamos (alejamos) los electrodos al sistema central una longitud Δz , lo que modifica el tamaño, Z , de la celda en la dirección z , disminuyéndolo (aumentándolo) en $2\Delta z$ en cada iteración, como se muestra en la Figura 8. Los valores utilizados habitualmente para Δz son del orden de 0.08 \AA , en celdas de entre 15 y 30 \AA de tamaño. Hemos comprobado que efectuar la compresión de otra manera, desplazando algunos átomos interiores además de los de los electrodos no modifica en absoluto el resultado, así como tampoco lo hace el emplear un Δz menor. En cada iteración se comprime (estira) y se relaja la estructura, permitiendo o no la agitación térmica, hasta que se minimizan la energía y las fuerzas y se repite el proceso.

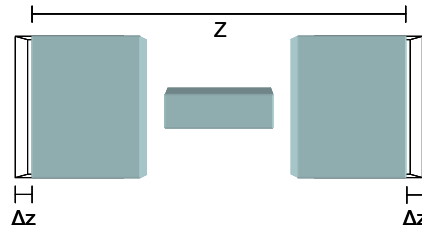


Figura 8. Representación esquemática de la disminución del tamaño de la celda, Z , en la dirección z durante un proceso de compresión. Cada electrodo es desplazado Δz hacia el centro, lo que reduce en $2\Delta z$ la periodicidad en esa dirección.

La fuerza aplicada sobre la cadena a lo largo de la simulación, F_t , la calculamos representando la energía total en función del tamaño de la celda y derivando numéricamente:

$$F_t = \frac{E(Z + \Delta z)|_{f_i=0} - E(Z)|_{f_i=0}}{\Delta z} \quad (6.19)$$

Es evidente que nuestra manera de proceder no refleja exactamente lo que sucede durante un experimento. De forma ideal, deberíamos realizar la compresión de forma continua, calculando la fuerza como la suma de las fuerzas sobre todos los átomos. Sin embargo, al no estar relajando todos los átomos del sistema, existen fuerzas intrínsecas que no proceden de la compresión sino del *stress* de la estructura. Este problema queda solventado con nuestro método. Por otro lado, es indispensable que las energías estén bien minimizadas, lo que lo convierte en difícilmente compatible con el algoritmo puro de Verlet, que requiere un tiempo de relajación muy largo.

6.2.5 Matriz dinámica

La matriz dinámica del sistema es necesaria para calcular sus modos de vibración. Las constantes de fuerza de un cristal, Φ , relacionan los desplazamientos de los átomos respecto de sus posiciones de equilibrio con las fuerzas resultantes:

$$\Phi_{i\alpha,j\beta} = \frac{\partial F_{j\beta}}{\partial u_{i\alpha}} = - \frac{\partial^2 E}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{j\beta}} \quad (6.20)$$

siendo $F_{j\beta}$ la componente β de la fuerza sobre el átomo j debido al desplazamiento del átomo i en la dirección α .

La matriz dinámica $D_{i\alpha,j\beta}(\mathbf{k})$ es simplemente la transformada de Fourier de $\Phi_{i\alpha,j\beta}$ en el vector de onda \mathbf{k} . Por lo tanto, para obtener las bandas vibracionales debemos diagonalizar $D_{i\alpha,j\beta}$ en cada punto \mathbf{k} . Sin embargo, si sólo nos interesan los fonones en el centro de zona, podemos calcular la matriz dinámica directamente, a partir de las fuerzas de Hellmann – Feynman.

Numéricamente, desplazamos el átomo i una pequeña longitud $\Delta x/2$ en la dirección α y calculamos la fuerza sobre los demás átomos. Para conservar la simetría de inversión en geometrías que deban tenerla, conviene repetir el proceso desplazando el átomo en la dirección opuesta, $-\Delta x/2$. Así, obtenemos la línea $i\alpha$ de la matriz dinámica, de elementos:

$$D_{i\alpha,j\beta} = \frac{F_{j\beta}(x_{i\alpha}^0 + \Delta x/2) - F_{j\beta}(x_{i\alpha}^0 - \Delta x/2)}{\Delta x} \quad (6.21)$$

Repetiendo este procedimiento para todos los átomos y en las tres direcciones espaciales, construimos la matriz dinámica, que puede ser diagonalizada para extraer las frecuencias de vibración y los autovectores. Puesto que sólo nos interesan los modos de vibración localizados en la zona central, limitaremos el cálculo de los mismos a estos átomos y, en ocasiones, a sus primeros vecinos en los electrodos. Se puede comprobar que el resultado es bastante independiente del número de átomos de los electrodos incluidos en el cálculo de la matriz dinámica, a condición de que sí participen en el cálculo de la energía. Como veremos, las frecuencias, en cambio, son extremadamente dependientes del número de átomos con que se simulan los electrodos.

6.2.6 Densidad de estados y conductancia

Las propiedades electrónicas y de transporte del sistema las calculamos de la manera usual, en términos de las funciones de Green. No obstante, debido a que ahora estamos utilizando una base no ortogonal, es necesario incluir el solape al definir las funciones de Green. Así, en la definición formal (A.1) debemos sustituir la matriz identidad por la de solape:

$$\mathbf{G}(E) = [\mathbf{E}\mathbf{S} - \mathbf{H}]^{-1} \quad (6.22)$$

Del mismo modo, debemos ser cuidadosos al generalizar las expresiones derivadas en el capítulo 2 para la densidad de estados y la corriente.

Podemos cambiar el Hamiltoniano, entre la base ortogonal y la no ortogonal, mediante una transformación de Löwdin, con la raíz del solape como matriz de cambio de base:

$$\mathbf{H} = \mathbf{S}^{1/2} \mathbf{H}_0 \mathbf{S}^{1/2} \quad (6.23)$$

siendo \mathbf{H}_0 y \mathbf{H} los Hamiltonianos en la base ortogonal y no ortogonal, respectivamente.

La matriz de *hoppings* entre el sistema central y los electrodos se transforma de la misma manera. No así la función de Green, que se transforma de forma inversa. En efecto, invirtiendo (6.22) y multiplicando por $\mathbf{S}^{-1/2}$ a ambos lados:

$$\mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{G}^{-1} \mathbf{S}^{-1/2} = E\mathbf{I} - \mathbf{H}_0 = \mathbf{G}_0^{-1} \Rightarrow \mathbf{G}_0 = \mathbf{S}^{1/2} \mathbf{G} \mathbf{S}^{1/2} \quad (6.24)$$

Calculando la densidad de estados a partir de la parte imaginaria de la función de Green e integrando, obtenemos las cargas en la base de orbitales ortogonales:

$$n_i = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} dE \operatorname{Im} \left(\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{G} \mathbf{S}^{1/2} \right)_{ii} \quad (6.25)$$

Para evitar el cómputo de la raíz de la matriz de solape, es posible aproximar $\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{G} \mathbf{S}^{1/2}$ por $\mathbf{S} \mathbf{G}$, obteniendo resultados iguales a primer orden con un tiempo de cálculo menor. Por tanto:

$$n_i = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} dE \operatorname{Im} (\mathbf{S} \mathbf{G})_{ii} \quad (6.26)$$

En cuanto al cálculo de la corriente, tomando la expresión (2.31), insertando la identidad $\mathbf{I} = \mathbf{S}^{1/2} \mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{S}^{1/2}$ y aplicando la propiedad cíclica de la traza, tenemos:

$$I = \frac{8e^2}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE (f_L - f_R) \operatorname{Tr} \left[\mathbf{\Gamma}_L \mathbf{G}_{CC}^r \mathbf{\Gamma}_R \mathbf{G}_{CC}^a \right] \quad (6.27)$$

Por consiguiente, basta con sustituir las matrices en la base ortogonal por las correspondientes en la base no ortogonal.

En la construcción de las funciones de Green de los sistemas ya estamos teniendo en cuenta el solape, pero aun queda introducir el solape entre la región central y los electrodos, lo que podemos hacer redefiniendo las matrices de *hopping*²⁶:

$$\mathbf{T}_{C\alpha} \rightarrow \mathbf{T}_{C\alpha} - E \mathbf{S}_{C\alpha} \quad (6.28)$$

con $\alpha = L, R$.

Estamos interesados únicamente en la conductancia a voltaje cero, por lo que podemos quedarnos con la aproximación lineal y a temperatura cero tendremos:

$$G = \frac{2e^2}{h} \operatorname{Tr} \left[\mathbf{t}^+(E_F) \mathbf{t}(E_F) \right] \quad (6.29)$$

con la amplitud de transmisión dada por la expresión (2.34):

$$\mathbf{t} = 2\mathbf{\Gamma}_L^{1/2} \mathbf{G}_{1N}^r \mathbf{\Gamma}_R^{1/2} \quad (6.30)$$

y el acoplamiento con los electrodos definido de forma ligeramente distinta a la del Capítulo 2, para incluir el solape de acuerdo con la expresión (6.28):

$$\mathbf{\Gamma}_L = (\mathbf{T}_{1L} - ES_{1L}) \text{Im} \mathbf{g}_L^a (\mathbf{T}_{L1} - ES_{L1}) \quad (6.31)$$

Para generar la función de Green de los electrodos aislados, $\mathbf{g}_L, \mathbf{g}_R$, construimos el Hamiltoniano y la matriz de solape y, para simular el volumen, saturamos con redes de Bethe las capas más externas, introduciéndolas como autoenergías, como en otras ocasiones:

$$\mathbf{G}(E) = [\mathbf{ES} - \mathbf{H} - \mathbf{\Sigma}_L - \mathbf{\Sigma}_R]^{-1} \quad (6.32)$$

6.3 Configuración de equilibrio de cadenas acopladas a electrodos

La configuración estructural de mínima energía para la cadena infinita de oro es lineal, para a mayor que 2.7 Å y la geometría de tipo zigzag de ángulo entre 180° y 130°, para distancias interatómicas menores, como comprobamos en la Figura 6 para el modelo *NRL – TB* y para un método *ab initio*. La situación no es tan simple, sin embargo, cuando se trata de una cadena finita conectada a dos electrodos, como veremos a continuación.

Para analizar la configuración atómica de equilibrio de cadenas conectadas a electrodos hemos estudiado el efecto de comprimir levemente el sistema, disminuyendo homogéneamente la distancia interatómica en la cadena por debajo de su valor de equilibrio. Para ello, hemos relajado estructuras lineales de seis átomos de longitud, con distancias interatómicas entre 2.0 y 2.5 Å, acopladas a varias capas fcc en dirección (111) y (001), directamente o a través de una capa intermedia, formando una pirámide (geometrías B y A de la Figura 7, respectivamente). Además, hemos empleado dos algoritmos distintos para las trayectorias: el de temperatura nula y el de Verlet truncado, con la finalidad de destacar algunas diferencias. En todos los casos, el parámetro de tolerancia de las fuerzas es de 0.001 Ry/ a_0 y en el algoritmo de Verlet hacemos $T = 100$ K y $x_v = 0$.

6.3.1 Dirección (111)

Presentamos, en primer lugar, los resultados para la orientación cristalina (111). En el panel (a) de la Figura 9 se muestra la distribución inicial de distancias en el sistema para la geometría tipo A. La distancia entre capas en los electrodos es la del volumen, al igual que entre los extremos de la cadena y la siguiente capa hacia el exterior, independientemente de la distancia interatómica, a , en la cadena, que suponemos inicialmente homogénea. Comenzamos estimando la distancia interatómica media de equilibrio para cadenas conectadas a superficies, considerando una estructura

como la de la Figura 9a, pero sin las capas intermedias entre cadena y superficies, lo que denominábamos geometría B. Manteniendo constante la separación entre capas en los electrodos y variando la distancia interatómica de la cadena, calculamos la energía total del sistema en función de a sin permitir la relajación. El resultado se muestra en la Figura 9b, donde se aprecia un mínimo alrededor de 2.6 Å.

Una vez estimada la distancia interatómica media de equilibrio, estudiamos la geometría de equilibrio para distancias interatómicas menores, de 2.5, 2.3 y 2.1 Å. En los paneles (c) y (d) se muestra la energía total en función del número de iteración, N_i , para las relajaciones con y sin capa intermedia entre cadena y electrodos, respectivamente, y las tres distancias interatómicas consideradas, que se indican en la leyenda. En todos los casos el paso temporal, Δt , es de 1.5 fs. Observamos cómo, a medida que se minimizan las fuerzas del sistema, la energía total va disminuyendo, generalmente de forma monótona, como se aprecia en la figura.

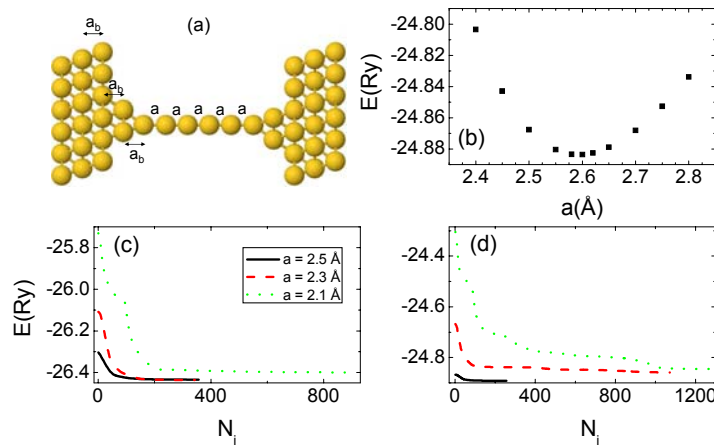


Figura 9. (a) Distribución de distancias consideradas en el cálculo, siendo a_b la separación entre capas de volumen y a la distancia interatómica en la cadena. (b) Energía total en función de la distancia interatómica de la cadena sin relajar para la geometría B de la Figura 7, con una distancia de equilibrio próxima a 2.6 Å. (c) y (d) Energía total en función del número de iteración para los procesos de relajación de cadenas atómicas de seis átomos de oro acopladas a varias capas fcc en la dirección (111) con acoplamiento A y B, respectivamente. La separación entre capas es la de volumen y la distancia interatómica en la cadena es de 2.5, 2.3 y 2.1 Å, como aparece señalado en la leyenda.

Para tener una idea de la magnitud de la distancia interatómica de equilibrio en una cadena lineal acoplada a electrodos, en el inserto de la figura se ha incluido la curva de la energía total en función de la distancia interatómica para cadenas de seis átomos equiespaciados y acoplamiento de tipo B. Como podemos ver, el parámetro de equilibrio está en torno a 2.6 Å, por encima de las distancias iniciales consideradas en el cálculo.

En el caso con la capa intermedia, acoplamiento A, no hemos calculado la distancia interatómica de equilibrio, pero es de suponer que también esté en torno a 2.6 Å. En la Figura 10 se exhiben las configuraciones de equilibrio para $a = 2.5$ y 2.3 Å. Aparecen representados todos los átomos que incluimos en la relajación: los que conforman el sistema central y sus primeros vecinos en los electrodos. Ninguna de las dos estructuras presenta zigzag, como sería de esperar para distancias interatómicas de ese orden en cadenas infinitas y se aprecia que la geometría es completamente lineal en

el primer caso y aproximadamente lineal en el segundo. En la figura se muestra también la distancia entre capas, inicialmente de 2.35 Å, y en el interior de la cadena. El sistema adquiere una configuración de equilibrio aumentando la distancia entre los átomos de la cadena a costa de reducir la distancia entre capas, lo que resulta especialmente llamativo en (b). Con esta geometría es necesario reducir la distancia interatómica al menos hasta 2.1 Å para observar un comportamiento más exótico.

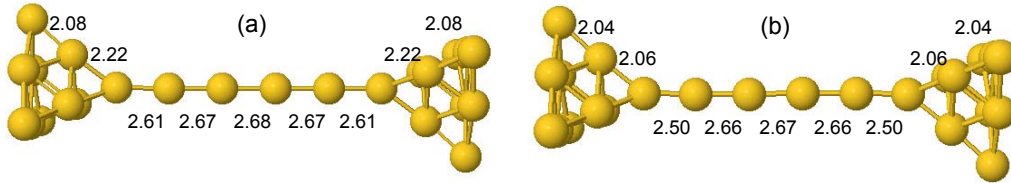


Figura 10. Configuración final de equilibrio para las estructuras acopladas mediante una capa intermedia y de distancia interatómica (a) 2.5 y (b) 2.3 Å. Se indica la distancia en Å entre capas y en el interior de la cadena, después de la relajación. La separación inicial entre capas era la de volumen, 2.35 Å.

En la Figura 11 se presentan, en orden cronológico, las estructuras más relevantes formadas durante el proceso de relajación de la cadena con la menor distancia interatómica ($a = 2.1$ Å), correspondientes a las situaciones inicial y final y a los pasos intermedios $N_i = 50, 120$ y 215 de la Figura 9a.

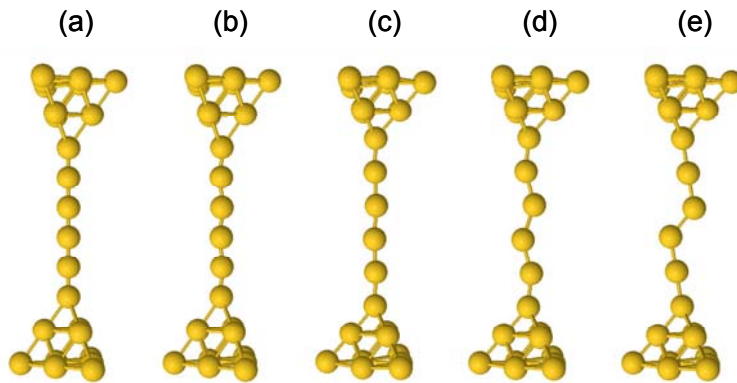


Figura 11. Configuración atómica en el caso de distancia interatómica $a = 2.1$ Å en la situación inicial, los pasos 50, 120, 215 y la situación final en equilibrio (de izda. a dcha.) durante la relajación de Verlet. Se muestran los átomos que se toman en cuenta en la relajación: el sistema central y los primeros vecinos en los electrodos.

Partiendo de la situación lineal, enseguida se forma un zigzag de ángulo muy pequeño, difícilmente apreciable en la figura (b). En $N_i = 100$ aproximadamente, este zigzag incipiente desaparece para dar lugar a una estructura más lineal. A partir del paso 200 se empieza a generar de nuevo un zigzag, esta vez más pronunciado, que, sin embargo, no es aun la situación de equilibrio. En efecto, si se deja que el sistema siga relajando, evoluciona a una geometría plegada, que favorece una linealidad a trozos en la estructura, como se observa en la figura (e).

Realizando un análisis similar para la geometría B, obtenemos un resultado semejante para $a = 2.5$ Å, con una configuración casi lineal, como se muestra en la

Figura 12. Sin embargo, al disminuir la distancia interatómica a 2.3 Å, aparece un comportamiento similar al comentado en la Figura 11, con un plegamiento. En este caso, no hay mucha diferencia con el resultado para $a = 2.1$ Å, que veremos a continuación.

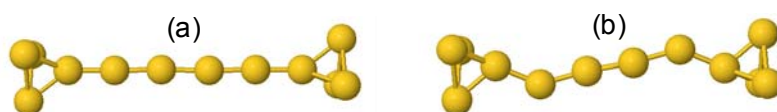


Figura 12. Configuración final de equilibrio para las estructuras acopladas directamente al electrodo y de distancia interatómica (a) 2.5 y (b) 2.3 Å. Los átomos relajados son los de la cadena y sus primeros vecinos en la superficie.

En la Figura 13 se muestran las configuraciones atómicas en distintos pasos del proceso de relajación de la cadena de distancia interatómica 2.1 Å, las situaciones inicial y final y las iteraciones 300 y 650, ordenadas cronológicamente. Observamos la formación de un zigzag bastante acusado, mucho más que el apreciábamos en la Figura 11, que a partir del paso 900 evoluciona hacia un plegamiento, que sigue siendo la estructura de mínima energía.

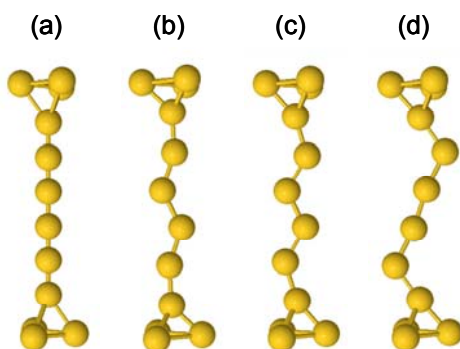


Figura 13. Configuración atómica en el caso de distancia interatómica $a = 2.1$ Å en la situación inicial, los pasos 300, 650 y la situación final en equilibrio (de izda. a dcha.) durante la relajación de Verlet. Se muestran los átomos que intervienen en la relajación: la cadena y los primeros vecinos en los electrodos.

Las principales conclusiones que podemos extraer son: (1) Al reducir la distancia interatómica de cadenas acopladas a electrodos, el primer paso para minimizar su energía es separar los átomos de la cadena lo máximo posible, acercando los extremos a los electrodos. (2) Si la separación no es suficiente, se genera un cierto zigzag de grado variable, que conduce a otro plegamiento que no suele ser considerado como una posible solución de mínima energía para la cadena infinita. Al comparar los distintos tipos de acoplamiento, encontramos mayor tendencia de la geometría B para desarrollar estructuras no lineales. Cuando la conexión se realiza a través de una capa intermedia, ésta puede disminuir la longitud de separación con el electrodo, proporcionando más espacio a la cadena central para que aumente su distancia interatómica manteniendo la linealidad de la cadena.

6.3.2 Dirección (001)

A continuación realizaremos un estudio análogo con electrodos cortados en la dirección (001), simulados mediante 5 capas en la dirección z . De nuevo, consideramos primero el caso de una capa intermedia de cuatro átomos entre la cadena de seis átomos y los electrodos. Hemos considerado distancias interatómicas en la cadena de 2.4 y 2.2 Å y distancias en el resto, con una separación entre capas en torno a 2.04 Å. A pesar de no haber calculado la distancia interatómica de equilibrio con estos electrodos, es razonable suponer que será similar a la que encontrábamos para la otra dirección y mayor que las que estamos considerando. Las curvas de la energía son similares a las de la Figura 9 y no merece la pena dedicarles más atención.

En la Figura 14 presentamos los resultados para las geometrías de equilibrio de las estructuras con (a) $a = 2.4$ Å y (b) $a = 2.2$ Å y las distancias entre capas en angstroms. Como vemos, ambas geometrías son muy lineales. Las capas intermedias se acercan mucho a los electrodos, permitiendo que los átomos de la cadena se separen hasta alcanzar distancias próximas a las de equilibrio, conservando la linealidad.

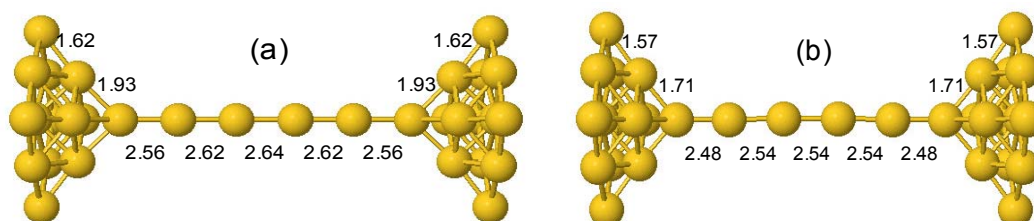


Figura 14. Configuración estructural de equilibrio para la cadena de seis átomos, con distancia interatómica de (a) 2.4 y (b) 2.2 Å, acoplada a electrodos con orientación cristalina (001) a través de una capa de cuatro átomos. Se indica la separación entre capas en angstroms, para destacar la reducción desde la distancia original, de volumen.

Puesto que en el caso de la dirección (111) la tendencia de la estructura a plegarse parecía acentuarse al eliminar la capa intermedia entre cadena y electrodos, podemos comprobar si sucede lo mismo en esta otra dirección. En la Figura 15 se muestran las estructuras relajadas de cadenas con distancias interatómicas (a) 2.2 y (b) 2.1 Å. En el primer caso, ni siquiera el conectar directamente cadena y superficie modifica el resultado de linealidad que habíamos observado en la Figura 14. Los átomos de los extremos se acercan a las superficies hasta acortar la separación en más de 0.6 Å. Al reducir la distancia interatómica a 2.1 Å, se pierde la linealidad, como se aprecia en el panel (b) y el sistema adquiere un plegamiento plano, de características similares al descrito anteriormente.

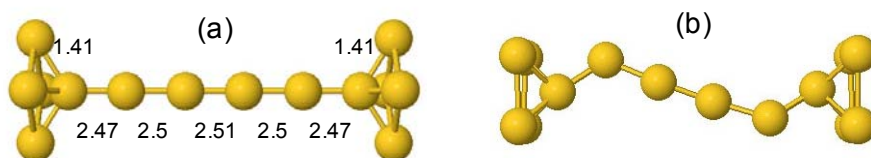


Figura 15. Geometrías de equilibrio para las estructuras de distancia interatómica (a) 2.2 y (b) 2.1 Å. La segunda está rotada con respecto a la primera para poder observar el plegamiento desarrollado. En el primer caso se incluyen las distancias entre capas en angstroms.

Al ser la dirección (001) menos compacta que la (111) los vecinos de la superficie tienen espacio suficiente para separarse entre sí, dejando más hueco para los extremos de la cadena y facilitando su acercamiento. Veremos que, además, esta orientación cristalina convierte al sistema en más deformable. En efecto, reduciendo la distancia interatómica hasta 2.0 \AA , observamos un comportamiento interesante. En la Figura 16 aparecen imágenes de los pasos 0, 400, 800, 1200 y 1600, la configuración final de equilibrio. La estructura no puede separarse lo suficiente con plegamientos sencillos y el penúltimo átomo se aproxima al electrodo hasta acoplarse y dejar al siguiente átomo enlazado mediante dos a la superficie. El resto de las iteraciones hasta alcanzar el equilibrio se invierten en hacer lineal la cadena resultante de cuatro átomos.

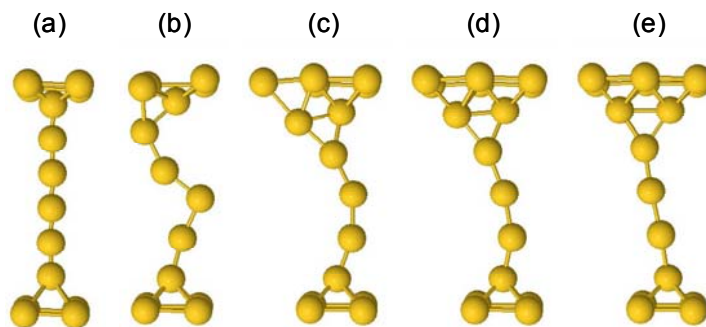


Figura 16. Secuencia de geometrías en los pasos 0, 400, 800, 1200 y 1600, correspondiente a la situación final, para la cadena con distancia interatómica de 2.0 \AA y acoplada directamente a las superficies (001). Al aproximarse un segundo átomo a una de las superficies comienzan a intervenir más vecinos en la relajación, como puede observarse.

En conclusión, encontramos que las geometrías de equilibrio de cadenas finitas acopladas a electrodos no pueden extrapolarse de los resultados de cadenas infinitas. Con distancias interatómicas que producirían un zigzag de período dos en éstas, podemos alcanzar configuraciones relajadas lineales en las acopladas, a través de un acercamiento de los átomos de los extremos a sus vecinos en los electrodos. En segundo lugar, el zigzag comentado en la estructura infinita aparece únicamente como una fase intermedia, siendo la solución final un zigzag de mayor período. En cuanto a la conexión con las superficies, la existencia de una o más capas intermedias facilita la separación de los átomos de la cadena, favoreciendo la linealidad, mientras que al conectar directamente cadena y electrodos se desarrollan plegamientos con distancias interatómicas mayores. Por último, la superficie (001), menos compacta que la (111) proporciona más espacio para la aproximación de los átomos de la cadena, lo que contribuye a mantener la linealidad durante más tiempo y favorece, en ocasiones, reestructuraciones de los enganches.

Para terminar esta sección, realizaremos un breve comentario sobre la manera de relajar el sistema. Con el algoritmo de Verlet truncado y el elemento de tiempo Δt empleado, obtenemos relajaciones satisfactorias en un número razonable de pasos, entre 300 y 1600 para los casos comentados. Con el método de temperatura cero, al ser la única corrección a la trayectoria la proporcional a la fuerza, el tiempo de cálculo y el resultado son muy sensibles a la magnitud del paso temporal. Para geometrías cercanas al equilibrio, en este caso distancias interatómicas mayores de 2.3 \AA , podemos emplear un parámetro hasta 20 veces mayor que el empleado con Verlet, obteniendo el mismo

resultado en un número mucho menor de pasos. Sin embargo, ese mismo parámetro en una situación donde las fuerzas son de consideración suele hacer inestable el sistema, viéndonos obligados a reducirlo para conseguir la convergencia. En el otro extremo, haciendo Δt igual que el empleado con el algoritmo de Verlet, el número de pasos necesarios para la convergencia es mayor que con aquél. Puesto que en un proceso de compresión de un contacto, con sucesivas relajaciones, no conocemos qué parámetro de tiempo es el idóneo para todo el proceso, la relajación sin temperatura es tan sensible a él y no es cómodo modificarlo durante el proceso, además del hecho de que este método puede dejar el sistema atrapado en un mínimo local, utilizaremos generalmente el método de Verlet.

6.4 Formación de cadenas a partir de nanocontactos

A pesar de que centraremos nuestra atención principalmente en la compresión de cadenas atómicas previamente construidas, resulta de interés analizar la posibilidad de formar cadenas monoatómicas mediante el estiramiento de contactos de mayor tamaño. Experimentalmente, es complicado producir cadenas atómicas por estiramiento de contactos, aunque en el caso del oro existe una probabilidad considerable de generarlas. También teóricamente ha sido intentado con diversos métodos y resultados. Sørensen *et al.* las obtenían en contactos de oro con orientación cristalina (100), pero no en contactos con orientación (111) o (110), como veíamos en la Figura 2; da Silva *et al.*^{17,18}, sin embargo, observan su formación en la dirección (111) en los casos en que aparece una estructura precursora.

Hemos estudiado si con esta parametrización es posible extraer una cadena monoatómica, considerando las dos direcciones (111) y (001). Al contrario que Sørensen *et al.*, utilizamos celdas con pocos átomos porque nos interesa más obtener una idea global que una simulación más realista y detallada. Al igual que Sørensen *et al.*, en la dirección (111) no hemos conseguido observar la formación de una cadena atómica, sino estructuras planas que, como veremos más adelante, son una constante en nuestros resultados. Con la orientación (001), no obstante, sí conseguimos extraer una cadena en algunas ocasiones. En este caso, hemos probado con dos estructuras iniciales diferentes, con 5 y 3 capas internas. Con la primera obtenemos una estructura bidimensional, mientras que con la segunda hemos conseguido crear una cadena en varias ocasiones.

En la Figura 17 aparecen la fuerza y la conductancia en función del período de la celda en la dirección z para dos de los contactos que dan lugar a una cadena monoatómica, además de las geometrías correspondientes a los cambios estructurales principales. Se incluyen, además, las configuraciones inicial y final de los procesos. Ambas relajaciones fueron realizadas mediante el algoritmo de Verlet, con temperatura de 100 K, un parámetro de fricción de 0.99 y un paso temporal de 1.5 fs.

Como podemos ver, la formación de la cadena en las dos simulaciones se lleva a cabo a través de dos caminos distintos, que quedan bien reflejados en las curvas de la fuerza y de la conductancia. En la primera simulación se forman dos cadenas atómicas paralelas, que llegan a tener tres átomos de longitud cada una y terminan fundiéndose en

una sola. Cada vez que átomos nuevos se incorporan a las cadenas encontramos una caída repentina de la fuerza y la conductancia es mayor que uno hasta que la sección del contacto se reduce a un solo átomo. En la segunda simulación, sin embargo, se forma enseguida un contacto puntual, punto de partida para la creación de la cadena, lo que sitúa la conductancia en torno al cuanto.

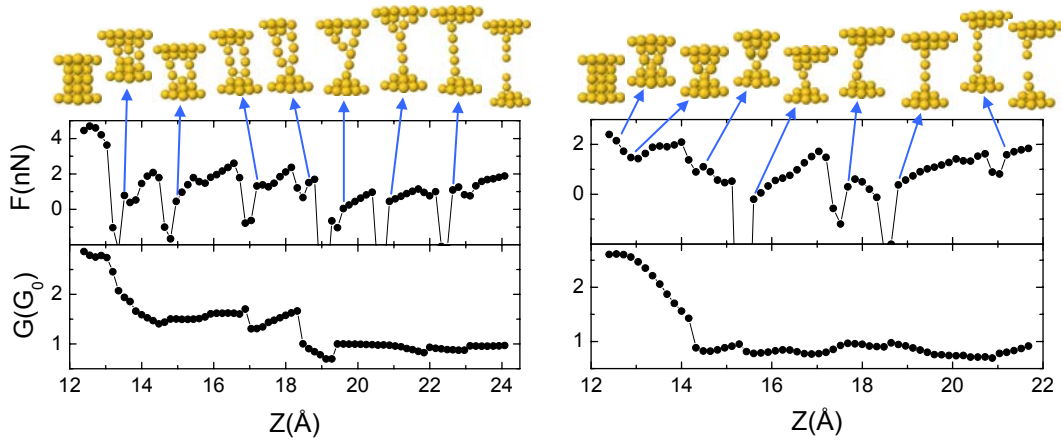


Figura 17. Fuerza y conductancia en función del tamaño de celda, Z , para dos simulaciones de estiramiento de un contacto cilíndrico en la dirección (001) con tres capas interiores y realizadas con las mismas condiciones de temperatura. Las imágenes muestran las geometrías más representativas del proceso, correspondientes a los puntos señalados por flechas, además de las configuraciones inicial y final.

Las fuerzas máximas antes de la ruptura son de 1.87 y 1.83 nN en estas simulaciones, del orden de las experimentales, 1.5 ± 0.3 nN. Las cadenas obtenidas presentan distancias interatómicas máximas entre 2.93 y 3.02 Å y una longitud de 4 ó 5 átomos, en buen acuerdo con los resultados experimentales habituales^{27,28}.

6.5 Elongación de cadenas monoatómicas

Después de haber analizado el estiramiento de contactos mayores, estudiaremos hasta qué punto es posible alargar una cadena ya formada, añadiendo nuevos átomos, procedentes de los enganches. Para ello consideramos cadenas lineales de distancia interatómica próxima a la de equilibrio, con una capa intermedia en su conexión con las superficies y separamos los electrodos una longitud 0.08 Å en cada iteración.

En la dirección (111) se van forzando los enlaces en la cadena, aumentando la distancia interatómica hasta que finalmente se rompe sin que ningún átomo lateral haya sido extraído. La superficie (001), por el contrario, resulta mucho más deformable y permite extraer, uno a uno, varios átomos de los enganches para incorporarlos a la cadena. En la Figura 18a se muestra la fuerza en función de la elongación de una cadena de seis átomos. Para evitar que el sistema sea demasiado simétrico, hemos incluido un cierto desorden aleatorio en las posiciones de todos los átomos del sistema. El desorden en el interior de la cadena es rápidamente eliminado en unos pocos pasos de relajación.

En la curva de la fuerza observamos unas zonas de crecimiento aproximadamente lineal interrumpidas por caídas abruptas, asociadas a reordenamientos estructurales. En la figura se presentan, además, imágenes de la geometría en distintos puntos del proceso, que nos permiten establecer una correspondencia con las discontinuidades de la curva. Encontramos caídas más pronunciadas que otras. En general, las mayores corresponden a átomos que se incorporan a la cadena procedentes de los laterales, mientras que las menores están relacionadas con variaciones estructurales en los enganches con los electrodos, normalmente a la pérdida de un enlace con la cadena. Como se observa, podemos estirar hasta tener una cadena de 11 átomos, donde hemos extraído todos los átomos intermedios de uno de los enganches y, al seguir aumentando la separación, termina rompiéndose. La fuerza máxima antes de la ruptura es de 1.65 nN.

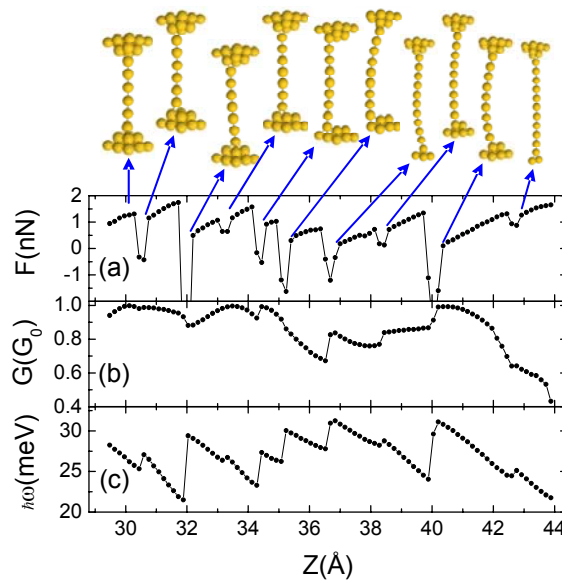


Figura 18. Fuerza, conductancia y modo principal en función del período en dirección z durante el proceso de estiramiento de una cadena de seis átomos de oro con distancia interatómica próxima a la de equilibrio, acoplada a electrodos fcc (001) mediante una capa intermedia. Se incluyen imágenes de la geometría en las reestructuraciones más relevantes.

En los paneles (b) y (c) de la figura se muestran la conductancia y el modo de máximo acoplamiento del sistema en función del estiramiento. Este modo, al que denominaremos principal de aquí en adelante, es el que más se acopla con la parte electrónica, dando lugar a los escalones de conductancia descritos en el capítulo anterior y corresponde al longitudinal antisimétrico, en el que los átomos contiguos se mueven en direcciones opuestas, como se muestra en la Figura 19 para la configuración inicial. La energía del modo principal aparece en la Figura 18b, exhibiendo un comportamiento en forma de diente de sierra, con discontinuidades que coinciden con las de la curva de la fuerza. Los valores de las frecuencias de vibración de este modo están entre 20 y 30 meV, por encima de los resultados experimentales para las energías de los fonones en cadenas de oro^{29,30}, entre 10 y 20 meV. Es éste un resultado habitual de esta parametrización, que será discutido más adelante. La conductancia resulta extremadamente sensible a la geometría de la cadena y a la conexión con los electrodos

y varía entre 0.4 y 1 a lo largo del proceso, con saltos bruscos asociados a las caídas de la fuerza.

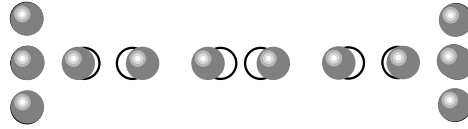


Figura 19. Modo de vibración longitudinal antisimétrico, denominado modo principal, para la configuración inicial relajada, con un autovalor asociado de 28 meV.

6.6 Simulaciones de compresión de cadenas atómicas

6.6.1 Dirección (111)

Experimentalmente, la evolución de las propiedades mecánicas y de transporte a lo largo del último *plateau* de conductancia puede ser analizada, indistintamente, a través del estiramiento de un contacto atómico o de la compresión de una cadena previamente formada. A pesar de que se trata de procesos no reversibles, que involucran una serie de deformaciones estructurales, el comportamiento cualitativo de la conductancia y la fuerza es análogo en ambos sentidos. Sin embargo, mientras que la probabilidad de generar una cadena atómica por vez primera es muy baja, sucede lo contrario con la probabilidad de mantener durante la compresión una cadena existente. Observaciones experimentales³¹ indican que es posible someter cadenas atómicas a ciclos de compresión y retracción sin que se rompan en muchos casos, lo que favorece la alternativa de la compresión. Si bien los procesos de elongación están bien documentados teóricamente, no ocurre lo mismo con los de compresión, que no han sido investigados hasta el momento. En esta sección describiremos el comportamiento típico de las magnitudes relevantes, fuerza, conductancia y modos de vibración, obtenido al comprimir cadenas lineales, así como las estructuras a través de las cuales evoluciona el sistema.

Comenzaremos analizando contactos acoplados a superficies en la dirección (111). En primer lugar, mostramos los resultados obtenidos para la compresión a temperatura cero de una cadena de cinco átomos, con distancia interatómica de 2.6 Å, conectada directamente a los electrodos. Empleamos un paso temporal, Δt , de 30 fs, que resulta adecuado para la estructura considerada y reducimos la celda en 0.16 Å en cada iteración. En la Figura 20 se muestra la fuerza, la conductancia y la energía del modo principal, además de imágenes de la geometría en puntos seleccionados del proceso.

Lo primero que se aprecia es que la curva de la fuerza no tiene un comportamiento tan sencillo como el que encontrábamos en los casos de estiramiento. Si bien aparecen zonas lineales y caídas abruptas, observamos también zonas casi planas o de pendiente opuesta y más adelante veremos que el comportamiento puede ser mucho más complicado. Partiendo de una estructura lineal, el sistema adquiere con la compresión una configuración plegada plana de período 4, que da lugar al primer salto de la fuerza, y a continuación el segundo átomo se adhiere a la superficie, produciendo

una discontinuidad menor. El proceso continúa de manera similar, con el siguiente átomo saliendo hacia la misma superficie. La salida de un átomo de la cadena suele llevar implícita una zona de fuerzas negativas, debido a que los átomos están demasiado separados y tienen una tendencia natural a aproximarse. Con el criterio de signos empleado, las fuerzas negativas van en el sentido del movimiento de los electrodos y corresponden a zonas en las que el sistema está disminuyendo su energía total, en $F = 0$ el sistema se encuentra en un mínimo local de energía y al continuar la compresión la energía vuelve a aumentar y las fuerzas se hacen positivas, lo que consideramos opuesto al movimiento. El final de un proceso de compresión produce estructuras triangulares planas en casi la totalidad de los casos, pero al tratarse de una cadena de sólo cinco átomos no se observa con claridad en la figura.

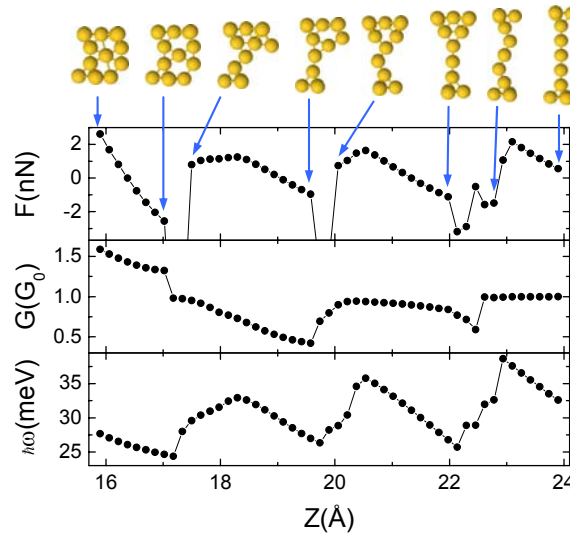


Figura 20. Fuerza, conductancia y modo principal en función del tamaño de celda para una simulación a temperatura cero de la compresión de una cadena atómica de cinco átomos conectada directamente a electrodos con orientación cristalina (111). Se muestran las geometrías en algunos puntos del proceso, indicados por flechas.

En la conductancia aparecen tres cambios muy pronunciados, asociados a las mayores reestructuraciones atómicas. Los cambios menores en el interior de la cadena, como el plegamiento en zigzag, no parecen afectarla demasiado, mientras no sean demasiado pronunciados. La conexión con los electrodos, sin embargo, afecta al valor de la conductancia en gran medida, reduciéndolo hasta $0.42 G_0$ en $Z = 19.6 \text{ \AA}$, cuando se forma una especie de hueco en la capa pegada a la superficie. El contacto de más de un átomo de sección viene marcado por el aumento de conductancia a $G > G_0$. En cuanto a las energías del modo principal, encontramos zonas muy lineales, en las que aumenta la frecuencia al presionar la estructura y zonas menos claras, donde vuelve a disminuir de forma continua. Como habíamos comentado, los valores de las frecuencias son apreciablemente mayores que los valores experimentales observados.

En la Figura 21 se muestran los resultados de otra simulación, con la misma configuración inicial y relajada empleando el algoritmo de Verlet, con $T = 100 \text{ K}$, $x_v = 0$ y $\Delta t = 1.5 \text{ fs}$. Comparando con el caso anterior, podemos advertir algunas diferencias en el proceso de compresión del sistema. Observamos un zigzag muy marcado, que generalmente no corresponde a un mínimo local para este tipo de estructuras, como

hemos visto en una sección precedente. La forma de salir los átomos de la cadena central para adherirse a la superficie también difiere de la simulación anterior, siendo ahora mucho más simétrico el proceso. Los átomos se distribuyen en los dos electrodos de forma análoga, aunque rotados en uno respecto del otro, lo que, al seguir comprimiendo, genera un contacto tridimensional bastante compacto. Esta mejor conexión con los electrodos evita que la conductancia caiga durante el proceso tanto como en el caso anterior y permite que en la fase final, cuando la sección se hace mayor que un átomo, alcance un valor de $1.7 G_0$.

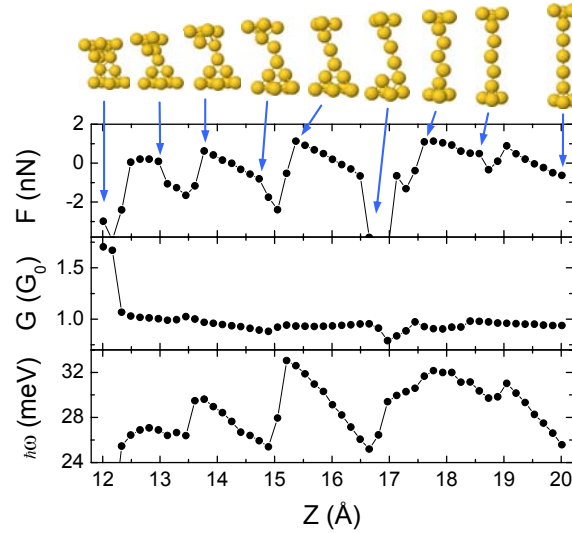


Figura 21. Fuerza, conductancia y modo principal en función del tamaño de celda para una simulación a $T = 100$ K y $x_v = 0$ de la compresión de una cadena atómica de cinco átomos conectada directamente a electrodos con orientación cristalina (111). Se muestran las geometrías en algunos puntos del proceso, indicados por flechas.

El comportamiento de las fuerzas, con regiones lineales y discontinuidades espaciadas en menos de 2 \AA , es más claro que en el caso anterior, a pesar de que las pendientes no son constantes y las caídas siguen sin ser tan abruptas como en los procesos de estiramiento. En cuanto al modo principal, observamos que es generalmente más lineal que las fuerzas, salvo en la zona de zigzag y cuando el contacto deja de ser puntual. A pesar de que la escala de la curva no permite apreciarlo, cuando la sección del contacto es mayor que un átomo, el modo principal decae hasta 17 meV , un valor más acorde con los fonones típicos del oro.

Hasta ahora hemos mostrado dos casos con idéntica configuración inicial para poner de manifiesto que la evolución estructural de un contacto al ser comprimido puede seguir caminos diversos, incluso en el caso de una cadena de sólo cinco átomos. Conviene destacar que la diferencia entre los dos casos comentados no se debe a que hayan sido relajados de distinta manera, sino a la aleatoriedad que introduce la temperatura. Ambos resultados coinciden, sin embargo, en la forma relativamente ordenada de ir extrayendo átomos de la cadena y las curvas de la conductancia y la fuerza concuerdan bien con experimentos similares. No obstante, multitud de simulaciones muestran un comportamiento diferente, como veremos a continuación.

En la Figura 22 se presentan los resultados de una simulación para un sistema

con una cadena de siete átomos, conectada a los electrodos a través de una capa intermedia. La relajación se lleva a cabo haciendo uso del algoritmo de Verlet con $T = 100$, $x_v = 0$ y $\Delta t = 1.5$ fs y el paso de compresión es de $\Delta Z = 0.36$ Å. Observamos que el sistema desarrolla enseguida un plegamiento plano. Al seguir comprimiendo, uno de los átomos sale de la cadena y queda adsorbido en el electrodo, encima de la capa intermedia. Sin embargo, esto no es suficiente para relajar la tensión en la cadena y deshacer el plegamiento, sino que se acentúa al avanzar el proceso. Hacia el final, las dos partes del contacto están tan próximas, a costa de haber sacado hacia fuera el átomo central, que simplemente colapsan, generando una estructura triangular plana.

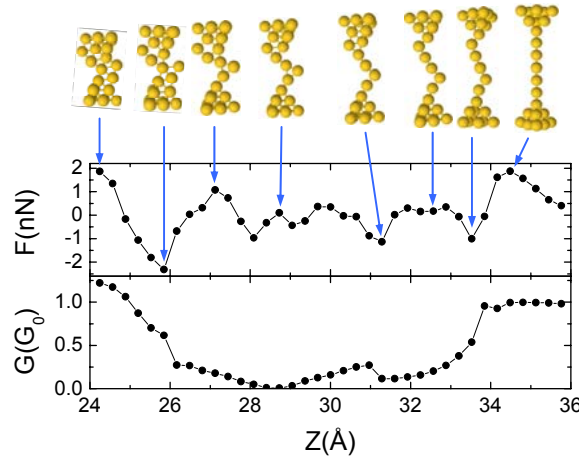


Figura 22. Fuerza y conductancia en función del tamaño de celda para una simulación a $T = 100$ K y $x_v = 0$ de la compresión de una cadena atómica de 7 átomos conectada a electrodos con orientación cristalina (111) mediante una capa intermedia de 3 átomos. Se muestran las geometrías en algunos puntos del proceso, indicados por flechas.

En la curva de la conductancia se aprecia con claridad cómo disminuye drásticamente por debajo de $0.5 G_0$ en cuanto se forma un plegamiento marcado y el sistema deja de conducir completamente al desarrollarse el *kink* central. Un comportamiento tal, con un plegamiento tan rígido y que permanece a lo largo del proceso no ha sido reportado en resultados experimentales. Tampoco la curva de la fuerza es similar a las que habíamos analizado, puesto que corresponde a una evolución totalmente diferente. No encontramos aquí átomos saliendo ordenadamente, sino una deformación continua en la que, tanto el plegamiento interno como la reestructuración en los enganches juegan papeles de pareja importancia, lo que resulta en el comportamiento de la figura. La deformación de la cadena induce una disminución muy acusada de la conductancia, que tiene origen en la apertura de un *gap* al nivel de Fermi. En el apartado 6.6.4 comentaremos el origen de este comportamiento.

Esta estructura se desarrolla con mucha frecuencia en nuestras simulaciones de compresión, independientemente del sistema inicial y de las condiciones de relajación. Ni aumentar la temperatura ni introducir desorden atómico o disminuir el parámetro de fricción impiden que se genere este plegamiento en muchos de los casos. Además, una vez formado el *kink*, perdura hasta el final. Si en una de estas estructuras eliminamos toda la fricción, haciendo $x_v = 1$, y dejamos relajar el sistema, observamos la evaporación del átomo más externo.

La geometría final que encontramos al comprimir una cadena es con mucha frecuencia una estructura triangular plana, que podemos emplear como punto de partida para una nueva simulación de elongación, comparando si existen diferencias destacables con los resultados obtenidos al estirar contactos cilíndricos y si el comportamiento en un ciclo de compresión – elongación es reversible. La existencia de estructuras planas como solución de equilibrio es consistente con cálculos *DFT* realizados recientemente por Xiao *et al.*³², en los que se encuentra que las configuraciones de mínima energía de *clusters* de oro de hasta 13 átomos son geometrías planas triangulares y no estructuras tridimensionales.

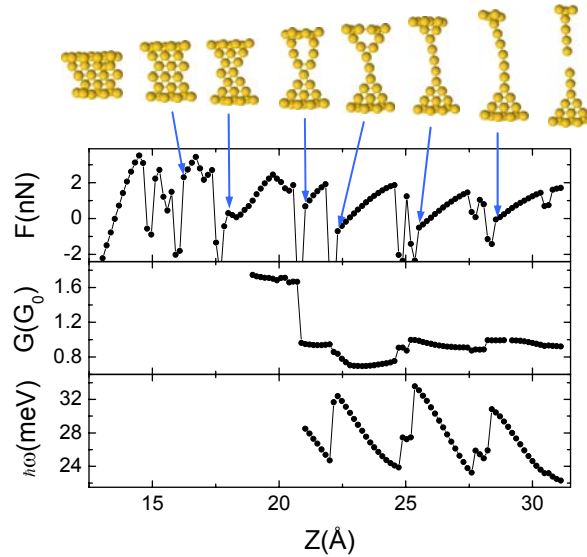


Figura 23. Fuerza, conductancia y modo principal en función del tamaño de celda para una simulación a $T = 100$ K y $x_v = 0$ del estiramiento de un contacto previamente comprimido conectado a electrodos con orientación cristalina (111). Se muestran las geometrías en algunos puntos del proceso, señalados por flechas.

En la Figura 23 se exhiben las curvas de fuerza, conductancia y energía del modo principal a lo largo del estiramiento de un contacto obtenido a partir de la compresión de una cadena análoga a la del caso anterior. Las imágenes muestran la geometría en los puntos destacados y permiten observar la estructura plana triangular que comentábamos. El resultado final es una cadena lineal de siete átomos y una fuerza de 1.7 nN antes de la ruptura.

Lo primero que cabe destacar es que la evolución difiere totalmente de la del caso de compresión, siendo ahora el sistema mucho menos rígido en su comportamiento. La curva de la fuerza es del tipo descrito experimentalmente y la conductancia mantiene valores igualmente similares a los observados en los experimentos. Todo esto nos hace concluir que nuestros resultados en simulaciones de compresión con la parametrización *NRL – TB* no son cualitativamente análogos al revertir el proceso, a pesar de serlo experimentalmente. Estadísticamente resulta mucho más factible reproducir una curva de fuerza como la de la Figura 23 en un proceso de estiramiento que en uno de compresión. En segundo lugar, encontramos que es bastante probable extraer una cadena a partir de una geometría plana, como la de la figura, mientras que en la dirección (111) resulta complicado generarla a partir de un contacto

tridimensional.

A continuación analizaremos el caso con electrodos en la dirección (001), antes de extraer unas conclusiones globales sobre la parametrización y el método de simulación.

6.6.2 Dirección (001)

Del mismo modo que comprobamos que existe una tendencia mucho mayor de crear cadenas atómicas estirando nanocontactos en la dirección (001) que en la (111), veremos ahora si existen diferencias al comprimirlas.

En la Figura 24 aparecen los resultados de la simulación de compresión de una cadena lineal de siete átomos con una distancia interatómica de 2.6 \AA , conectada a electrodos (001) a través de una capa intermedia de cuatro átomos. Se ha introducido un desorden aleatorio en las posiciones atómicas iniciales y la relajación se ha realizado a $T = 100$ con $x_v = 0$ y $\Delta t = 1.5 \text{ fs}$.

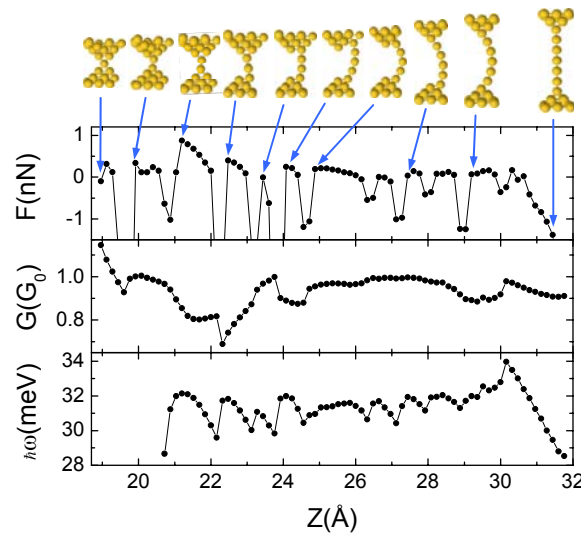


Figura 24. Fuerza, conductancia y modo principal en función del tamaño de celda para una simulación a $T = 100 \text{ K}$ y $x_v = 0$ de la compresión de una cadena lineal de 7 átomos conectada a electrodos con orientación cristalina (001) mediante una capa intermedia. Se muestran las geometrías en puntos seleccionados del proceso, indicados por flechas.

Lo primero que destaca es que la curva de la fuerza posee más estructura que las anteriores. Existen muchas más discontinuidades que separan zonas de pequeña pendiente o casi planas, relacionadas con reordenamientos tanto en la cadena como en los electrodos. Por ser esta orientación cristalina de menor empaquetamiento, los átomos tienen más movilidad, no sólo en la cadena, sino también en los enganches y en los electrodos, lo que da lugar a la estructura adicional que se observa en la curva, en comparación con las de la dirección (111).

A través de las imágenes podemos hacer un seguimiento de la evolución del

contacto. Al comenzar a ejercer presión sobre él la cadena se curva ligeramente, adquiriendo una forma redondeada antes de que los átomos empiecen a salir por ambos extremos. Podemos apreciar grandes saltos de la fuerza al ajustarse los átomos en su conexión con los electrodos. Al no producirse plegamientos en este caso, la conductancia se mantiene siempre por encima de $0.7 G_0$ y experimenta variaciones generalmente suaves en función de la geometría y la conexión con los electrodos.

En la Figura 25 se muestra un ejemplo similar con una cadena de seis átomos, que presenta un comportamiento análogo al ser comprimida en las mismas condiciones. En general, no encontramos, al considerar los electrodos en esta dirección, resultados del tipo de los observados en las curvas de las fuerzas de las Figuras 20 y 21, con una zona claramente lineal asociada a una deformación elástica. Las curvas del modo principal son mucho más suaves y aproximadamente constantes en algunas zonas, lejos también de lo observado en los casos anteriores.

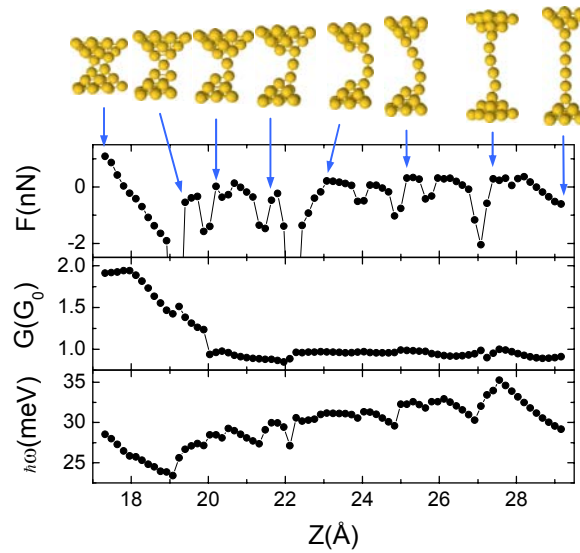


Figura 25. Fuerza, conductancia y modo principal en función del tamaño de celda para una simulación a $T = 100$ K y $x_v = 0$ de la compresión de una cadena atómica de 6 átomos conectada a electrodos con orientación cristalina (001) mediante una capa intermedia de 4 átomos. Se muestran las geometrías en algunos puntos del proceso, indicados mediante flechas.

Un aspecto que se mantiene invariable al cambiar la orientación cristalina de los electrodos es la tendencia de la cadena a generar plegamientos en la zona central del sistema. En la Figura 26 se muestra un ejemplo de una de las muchas simulaciones donde se desarrolla este comportamiento. Corresponde a una cadena de seis átomos relajada a $T = 100$ con $x_v = 0.98$ y $\Delta t = 1.5$ fs. Como vemos, suavizar la condición de fricción en la relajación no evita la formación de este *kink* central. En las fuerzas, puede reconocerse esta deformación por la existencia de una zona relativamente larga, en este caso entre 16.9 y 19.2 Å, aunque puede ser mucho mayor, sin discontinuidades y bastante plana. En la conductancia apreciamos una disminución brusca desde G_0 a aproximadamente $0.1 G_0$, limitada a esa zona, mientras que en el resto del proceso sólo experimenta pequeñas variaciones relacionadas con la geometría y el tipo de acoplamiento con las superficies. En cuanto a los modos, aparece un decrecimiento superimpuesto que no habíamos percibido antes.

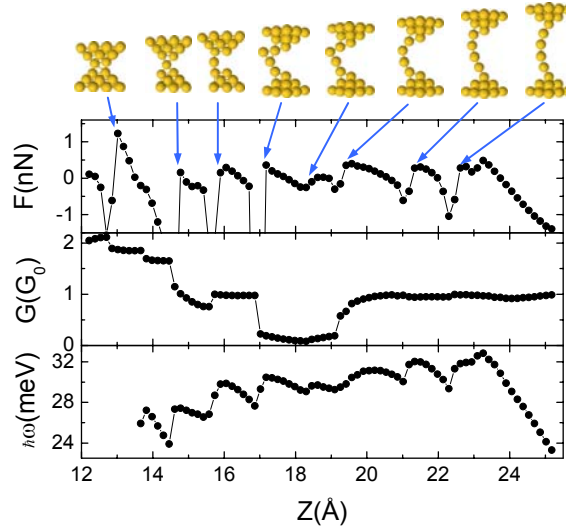


Figura 26. Fuerza, conductancia y modo principal en función del tamaño de celda para una simulación a $T = 100$ K y $x_v = 0.98$ de la compresión de una cadena lineal de 6 átomos conectada a electrodos (001) mediante una capa intermedia. Se muestran las geometrías en algunos puntos del proceso, señalados por flechas.

Por último, exponemos en la Figura 27 las curvas de estiramiento de un contacto previamente comprimido en dirección (001). La estructura inicial es el resultado de la compresión de una cadena de 6 átomos, conectada a los electrodos mediante una capa intermedia y donde todos los átomos del sistema tienen un cierto grado de desorden.

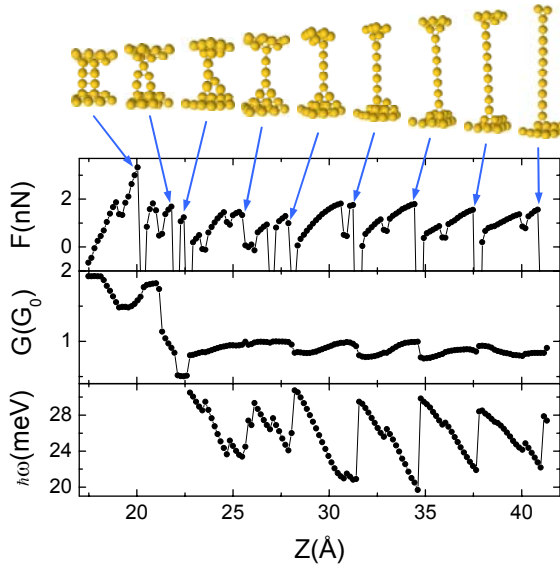


Figura 27. Fuerza, conductancia y modo principal en función del tamaño de celda para una simulación a $T = 100$ K y $x_v = 0$ del estiramiento de un contacto previamente comprimido conectado a electrodos con orientación cristalina (001). Se muestran las geometrías más relevantes, correspondientes a los puntos señalados por flechas.

Observamos cómo, después de unas decenas de pasos, comienza a formarse una cadena que podemos estirar hasta los 12 átomos de longitud sin que se rompa. Después

de una región con bastante estructura, encontramos en la curva de la fuerza una zona con fases muy claras de estiramiento elástico, delimitadas por caídas abruptas, que ocurren cada vez que se incorpora un nuevo átomo a la cadena y están espaciadas entre 3.0 y 3.2 Å. Encontramos, asimismo, saltos menores asociados a reestructuraciones en la conexión con los electrodos. En la parte del proceso donde la cadena se ha formado, calculamos los modos de vibración, representando el principal en el panel inferior de la figura, que tiene un comportamiento de función de diente de sierra. En cuanto a la conductancia, encontramos algunos saltos abruptos asociados a los de la fuerza, con valores que se mantienen siempre entre 0.8 y 1.0 G_0 , salvo en la formación del contacto monoatómico, donde se produce un mal acoplamiento con un electrodo y se reduce la conductancia a la mitad del cuanto.

Por lo tanto, a pesar de que la dirección (001) es más deformable que la (111), lo que aumenta su tendencia a desarrollar cadenas al elongar contactos y confiere mayor estructura a las curvas de la fuerza, por la mayor movilidad de los átomos próximos a la cadena, situados en los electrodos y en los enganches, nuestras observaciones anteriores sobre las tendencias en el comportamiento son bastante robustas.

6.6.3 Supresión de la transmisión por deformación estructural

A lo largo del capítulo, hemos mencionado la frecuente aparición en el transcurso de las simulaciones de compresión, de un plegamiento muy pronunciado, que ocasiona una reducción acusada de la conductancia (ver Figuras 22 y 26). Con la intención de investigar el origen de este efecto, hemos representado en la Figura 28a la transmisión en función de la energía en distintos puntos de la simulación, indicados en la leyenda. En el panel (b) volvemos a mostrar la conductancia en la región analizada, en función del número de iteración en la simulación, N_i , para apreciar mejor la situación de estos puntos.

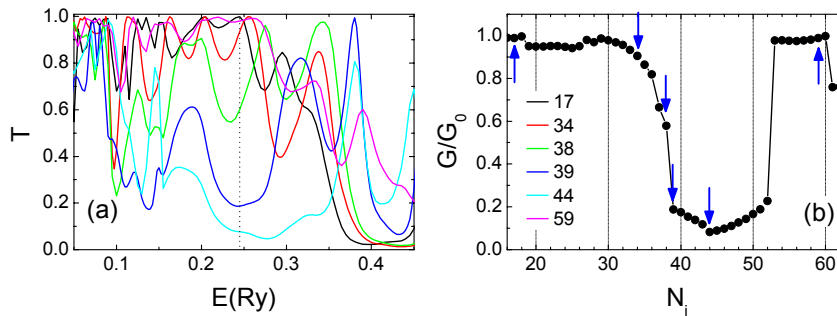


Figura 28. (a) Transmisión en función de la energía en distintos puntos del proceso de compresión representado en la Figura 26, que se indican en la leyenda. El nivel de Fermi se encuentra en 0.245 Ry y aparece señalado con una línea discontinua. (b) Conductancia en la región del plegamiento en función del número de paso en la simulación.

Podemos observar en la figura cómo se desarrolla paulatinamente una supresión de la transmisión en torno al nivel de Fermi, situado en 0.245 Ry, a medida que se genera el plegamiento y cómo vuelve a cerrarse cuando se recupera la linealidad en la estructura.

Empleando un modelo muy sencillo, es posible describir a grandes rasgos lo que ocurre en el proceso de supresión de la transmisión. Al generarse el plegamiento, uno de los átomos es “empujado” hacia fuera mientras sus dos primeros vecinos se aproximan entre sí, aumentando el *hopping* entre ellos en más de un orden de magnitud. Podemos modelar burdamente la situación como un sistema de tres átomos y un orbital por sitio, conectados a electrodos, con un hopping, t , a primeros vecinos y uno variable, t' , entre el primero y el tercero, como se indica en la Figura 29. El acoplamiento con los electrodos lo aproximamos como un valor imaginario constante, iW .

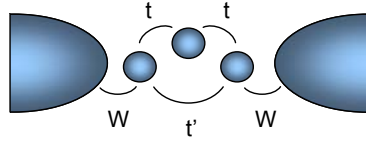


Figura 29. Modelo mínimo que permite explicar la supresión de la transmisión por efecto de la deformación de la cadena.

Calculamos la transmisión a través del sistema con las técnicas expuestas en el Capítulo 2:

$$T(E) = \frac{4W^2(t^2 - t'E)^2}{(E^3 - E(2t^2 + t'^2 - W^2) + 2t^2t')^2 + 4W^2(t^2 - E^2)^2} \quad (6.33)$$

Variando la proporción entre los *hoppings*, t' , t , obtenemos las curvas de la Figura 30 para la transmisión a nivel de Fermi en función del cociente t'/t y para distintos valores del acoplamiento, y las comparamos con la correspondiente al cálculo completo (símbolos). Puesto que la conducción en estos sistemas se lleva a cabo a través de un solo canal de carácter predominante s , identificamos los parámetros t' , t del modelo con los *hoppings* entre orbitales s del Hamiltoniano del sistema completo.

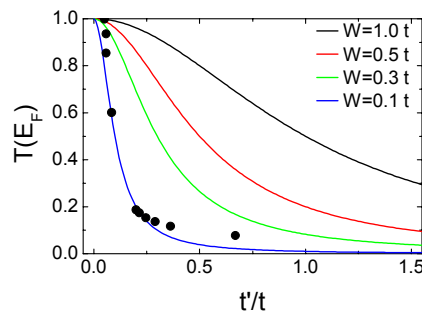


Figura 30. Transmisión en el nivel de Fermi para distintos valores del acoplamiento en el modelo sencillo (líneas) y en el cálculo completo plasmado en la Figura 28 (símbolos).

A pesar de que no podemos esperar un acuerdo cuantitativo de la comparación con un modelo tan simple, el comportamiento es bastante similar al de un caso con mal acoplamiento con los electrodos. En consecuencia, se puede explicar la reducción drástica de conductancia como una consecuencia del plegamiento de la cadena: Al aproximarse entre sí los dos átomos vecinos del más externo, aumenta el *hopping* t'

desde 0.05 Ry en el caso lineal a 0.67 Ry en la estructura con el *kink*, lo que equivale a abrir un segundo canal en el interior de la cadena, que produce una interferencia destructiva de tipo Fano con el primero, deformando la estructura de la curva de la curva de transmisión y disminuyendo su valor en torno al nivel de Fermi³³.

6.6.4 Comentario sobre los modos de vibración

A lo largo de la sección hemos comentado que las energías de los modos de vibración que obtenemos con la parametrización *NRL – TB* son inusualmente altas, del orden del doble de lo que cabría esperar, teniendo en cuenta los resultados de otros cálculos y de medidas experimentales anteriores^{29,30}. Viljas *et al.*, por su parte, empleando esta misma parametrización, encuentran un modo máximo de 16.4 meV para una cadena de 4 átomos conectada a superficies (001). Los autores utilizan un *cluster* de 9 átomos, distribuidos en dos capas de 4 y 5 átomos, respectivamente, para simular los electrodos. Hemos comprobado que para ese sistema logramos un resultado idéntico, mientras que con nuestros electrodos, generados por entre 3 y 6 capas de 30 átomos, dependiendo del caso, el valor del modo es aproximadamente del doble. A la vista de este resultado, hemos tomado como referencia la energía del modo principal para investigar su dependencia con el número de capas en los electrodos. Además, hemos considerado dos formas diferentes de simular los electrodos: con forma piramidal, añadiendo capas de tamaño creciente, o mediante capas completas (paneles (a) y (b) de la Figura 31, respectivamente).

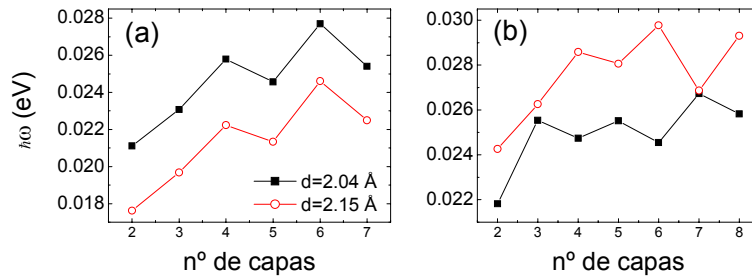


Figura 31. Energía del modo principal en función del número de capas del electrodo para una cadena de 4 átomos, con distancia interatómica de 2.6 Å, acoplada a superficies (001). En (a) las capas se añaden formando una pirámide, con separación entre capas de 2.04 Å (cuadrados) y 2.15 Å (círculos), mientras que en (b) se introducen capas completas de 24 átomos con (círculos) y sin (cuadrados) condiciones de contorno periódicas en las direcciones *x* e *y*.

En el panel (a) se presentan los resultados para dos distancias de separación entre capas: la de volumen usual (2.04 Å) y otra algo mayor (2.15 Å), representadas por cuadrados y círculos, respectivamente. En cada caso se calculan los modos construyendo la matriz dinámica únicamente para los átomos de la cadena, previamente relajados éstos y sus primeros vecinos. Al aumentar el número de capas entre 2 y 4 la energía del modo principal aumenta en unos 5 meV y a partir de 5 capas comienza a estabilizarse de forma oscilante. El comportamiento es análogo para ambas distancias atómicas, con todos los valores menores para la mayor. Las energías de vibración son tan sensibles al número de capas en los electrodos que con 7 capas aún no hemos

alcanzado la convergencia. Es igualmente destacable la dependencia con la geometría del *cluster* que simula los electrodos. Habíamos comentado que el modo máximo para la configuración de dos capas con 4 y 5 átomos es de 16.4 meV, mientras que alcanza los 21 meV con la configuración 4 – 9, como vemos en la Figura 31a. Si repetimos los cálculos para el caso de capas completas de 24 átomos obtenemos el resultado del panel (b), donde hemos considerado electrodos con y sin condiciones de contorno periódicas en las direcciones x e y , círculos y cuadrados, respectivamente. Como vemos, los resultados son, en este caso, similares al anterior, con un patrón oscilante de convergencia incierta para la energía del modo principal.

Aparte de la dependencia de los modos con la geometría del electrodo, las energías de vibración de contactos atómicos obtenidos con esta parametrización son muy altas, del orden de los valores de cadenas infinitas^{34,35}. En la Figura 32 se muestran los resultados para cadenas infinitas lineales y con el zigzag que minimiza la energía, calculados con el *TB* no ortogonal por A. Saúl y comparados con los cálculos *ab initio* de Sánchez – Portal *et al.*.

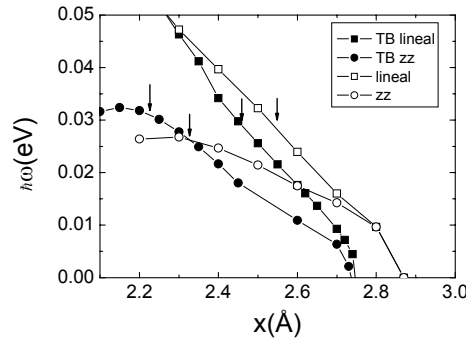


Figura 32. Energías de vibración de la cadena infinita lineal (cuadrados) y con el zigzag que minimiza la energía (círculos), calculadas con el *NRL – TB* por A. Saúl (símbolos llenos) y con un método *ab initio* por Sánchez – Portal *et al.* (símbolos vacíos). Las flechas indican la distancia interatómica de equilibrio.

Con el método *TB* se obtienen distancias de equilibrio algo menores, como comentamos anteriormente, y las frecuencias en la estructura con zigzag son bastante mayores que en el cálculo *ab initio*. Sin embargo, en las frecuencias de cadenas lineales encontramos valores muy parecidos, del orden de 30 meV, al igual que en nuestras simulaciones de cadenas acopladas.

No debemos olvidar que, a pesar de que esta parametrización tiene en cuenta la distancia y el entorno atómico, ha sido desarrollada por medio de ajustes a bandas electrónicas y energías totales de estructuras de volumen y sólo es válida dentro de un rango de distancias interatómicas. Por lo tanto, es posible que exista alguna deficiencia en algún aspecto de la descripción de sistemas con coordinación mucho menor que la de volumen. Incluso en el cálculo de las energías de vibración de modos longitudinales de alta frecuencia de volumen en el borde de la zona de Brillouin, los autores reconocen que los resultados son sistemáticamente mayores que los experimentales, por lo que podría existir un problema semejante en nuestros sistemas.

Para finalizar, estudiaremos brevemente el otro aspecto de la evolución del modo principal con la compresión que llamaba nuestra atención: la disminución superimpuesta observada en muchos de los casos, de la que no tenemos constancia experimental. Podemos discernir si se trata de un comportamiento ligado al proceso de compresión o si está relacionado con el número de átomos en la cadena, calculando las frecuencias de vibración para una geometría ideal con N variando entre 2 y 9. Utilizamos una cadena lineal acoplada directamente a superficies (001), con cinco capas en los electrodos y condiciones de contorno periódicas. La distribución de distancias es la habitual, con distancia interatómica de volumen en los electrodos y de 2.6 Å en la cadena, a la que dejamos relajar a $T = 0$ antes de calcular las frecuencias de vibración.

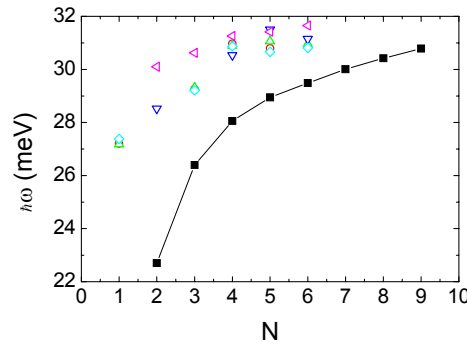


Figura 33. Energía del modo principal en función del número de átomos en la cadena para un sistema compuesto por una cadena lineal con distancia interatómica media de 2.6 Å, acoplada a cinco capas con orientación cristalina (001), con condiciones de contorno periódicas en las direcciones x e y (símbolos llenos). Los símbolos vacíos corresponden a puntos particulares de diversas simulaciones de compresión en condiciones similares.

Observamos en la Figura 33 que, a medida que aumenta el número de átomos en la cadena, la energía del modo aumenta, rápidamente al principio y más despacio a partir de $N = 5$. Todo parece indicar que para N suficientemente grande alcanzará una asintota con un valor de energía cercano al de la cadena infinita en equilibrio. Podemos extraer puntos particulares de distintas simulaciones de compresión realizadas y representarlas junto a la curva para la geometría “ideal” para comparar su comportamiento. Lo hacemos buscando las configuraciones de equilibrio, donde la fuerza sobre la cadena es aproximadamente cero, y relacionando el número de átomos de la cadena en esa geometría con su modo principal de vibración. El resultado aparece en la figura representado por símbolos vacíos, diferentes para cada simulación.

Hemos visto en las imágenes de las simulaciones que los sistemas evolucionan a través de configuraciones muy diferentes entre sí y que en ningún caso coincidirán con las supuestas en el caso “ideal”. En consecuencia, debido a la extrema dependencia de las frecuencias de vibración con la geometría del electrodo y la forma del enganche, lo máximo que podemos esperar de la comparación es un comportamiento cualitativo similar, que sí apreciamos.

6.6.5 Efecto de la compresibilidad finita de los electrodos

En nuestras simulaciones hemos supuesto el contacto conectado a electrodos totalmente rígidos. Sin embargo, en las medidas experimentales de fuerzas se utilizan dispositivos con una constante elástica finita, lo que implica que no toda la presión ejercida sobre el sistema se emplea en variar la longitud del contacto, sino que se distribuye también en el dispositivo de medida. Brandbyge *et al.* y Sørensen *et al.* proponen una forma de incluir *a posteriori* este efecto en los resultados. Para ello modelan el sistema como el contacto en serie con un resorte (ver Figura 34), cuya constante elástica, k , puede ser estimada de medidas experimentales.

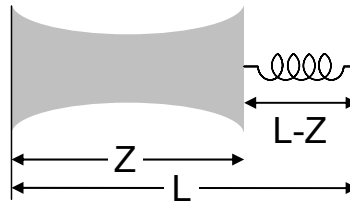


Figura 34. Esquema del modelo propuesto en las Ref. 6 y 13 para tener en cuenta el efecto de la constante elástica finita en el sistema experimental.

Para cada separación Z calculada, se reescala la longitud del sistema, L , de manera que se encuentre en equilibrio, esto es, igualando la fuerza del contacto con la fuerza elástica del muelle, relación que nos permite obtener la nueva escala de longitudes en función de parámetros conocidos:

$$F(Z) = k(L - Z) \Rightarrow L = \frac{F(Z)}{k} + Z \quad (6.34)$$

Eliminando los puntos que se oponen al sentido del proceso y en esta nueva escala, el aspecto de las curvas de fuerza cambia notablemente.

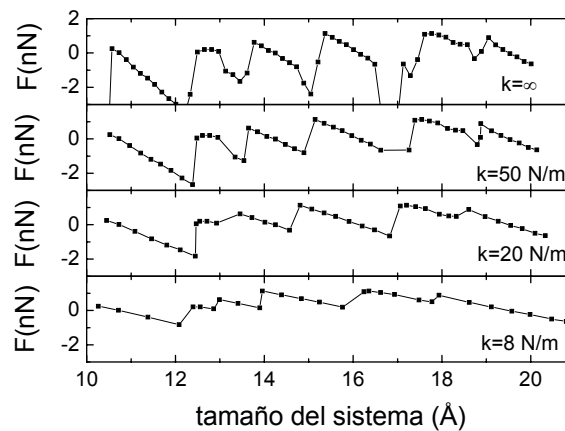


Figura 35. Fuerza en función del tamaño del sistema para el modelo de la Figura 34, con constantes elásticas $k = \infty$, 50, 20 y 8 N/m.

En la Figura 35 se muestra el efecto sobre la fuerza de incluir un resorte en serie con el contacto de la Figura 21, según el procedimiento descrito. Con el fin de clarificar cómo afecta la rigidez de resorte al comportamiento de la curva, hemos considerado distintos valores para su constante elástica, desde el caso sin resorte, equivalente a $k = \infty$, hasta $k = 8 \text{ N/m}$, el valor estimado experimentalmente para contactos atómicos de oro. Observamos que, bajo el efecto del resorte, la estructura de la curva se hace más regular. Se suavizan las grandes discontinuidades que aparecían antes, las zonas lineales entre ellas son más rectas y tienden a desaparecer estructuras secundarias. Además, al reducir la constante elástica del resorte, la pendiente de las regiones lineales disminuye y se vuelve más constante a lo largo del proceso.

Con una constante elástica de 8 N/m , hemos corregido los resultados de un caso de compresión y uno de retracción, correspondientes a las Figuras 25 y 27. En la Figura 36 aparecen estos resultados (negro), además de los originales (gris) para poder comparar las diferencias. Como comentábamos, el aspecto de la curva de fuerza cambia considerablemente. Se pierde mucha estructura y el comportamiento es más regular. En el caso del estiramiento (panel (b)) el acuerdo cualitativo con medidas experimentales de la fuerza (véase, por ejemplo, la Figura 3) es muy bueno. Las curvas de la conductancia y el modo principal se ven menos modificadas por la introducción del muelle. La primera tiende a hacerse más plana y ambas pierden algo de estructura.

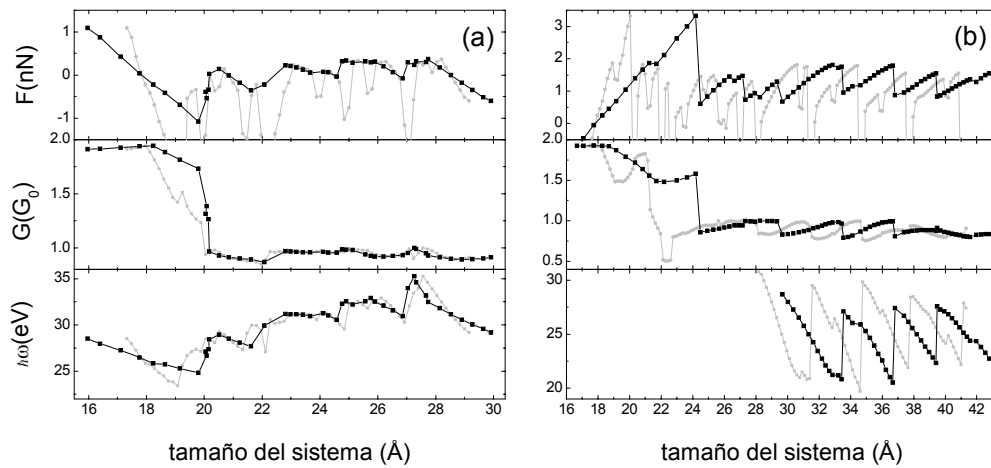


Figura 36. Curvas de fuerza, conductancia y modo principal originales (gris) y corregidas para incluir el efecto del resorte (negro), correspondientes a los sistemas de las Figuras 25 y 27.

Como vemos, realizar el proceso de compresión o retracción de forma diferente, incluso corrigiendo los resultados *a posteriori* es determinante en el comportamiento de las curvas, especialmente para las fuerzas, extremadamente sensibles a la rigidez del resorte. Es de suponer que introducir este efecto, no *a posteriori*, sino durante la simulación de dinámica molecular tendría consecuencias mucho más drásticas, puesto que afectaría, no sólo a las magnitudes calculadas, sino a las estructuras a través de las cuales se desarrolla la deformación del contacto.

6.7 Conclusiones

Hemos realizado un análisis detallado de las propiedades mecánicas y de transporte de contactos de oro de tamaño atómico a lo largo de procesos de compresión y estiramiento. Para ello nos hemos servido de la parametrización $NRL - TB$ dependiente de la distancia y del entorno atómico, desarrollada por Mehl y Papaconstantopoulos, y la hemos implementado en un programa de dinámica molecular, que nos permite obtener la configuración de equilibrio del sistema en cada paso del proceso.

En primer lugar, hemos investigado la geometría de mínima energía para cadenas atómicas de distancia interatómica variable, conectadas a electrodos que simulan el volumen, analizando el efecto del enganche y de la orientación cristalina. Encontramos que, contrariamente a lo que se deduce de cálculos en cadenas infinitas, la configuración más estable en la mayoría de los casos no es de tipo zigzag, sino un plegamiento plano que se origina cuando el espacio disponible entre los electrodos no es suficiente para que los átomos de la cadena se separen manteniendo la linealidad, cuya distancia interatómica de equilibrio se encuentra alrededor de los 2.6 Å. Acoplar la cadena a los electrodos a través de alguna capa intermedia, formando una pirámide, favorece la solución lineal, puesto que las capas se aproximan a la superficies y proporcionan más espacio a los átomos de la cadena para que conserven la linealidad. En ese caso, el sistema tiende a conservar la linealidad a costa de comprimir los enganches con los electrodos y es necesario reducir más la distancia interatómica media para que se generen plegamientos.

Al igual que en otros trabajos teóricos, hemos estudiado la posibilidad de generar cadenas atómicas mediante la retracción de contactos de sección mayor que un átomo, obteniendo un resultado positivo cuando el contacto y los electrodos están dirigidos en la orientación cristalina (001), pero no cuando la dirección es la (111), en concordancia con las observaciones de Sørensen *et al.*.

No obstante, el grueso de nuestra investigación ha sido dedicado a la compresión de cadenas atómicas lineales, un ámbito mucho menos explorado teóricamente. Experimentalmente, las medidas de la fuerza aplicada en función de la separación entre electrodos a lo largo del proceso de retracción de un contacto, presentan un comportamiento lineal, correspondiente a fases de estiramiento elástico, interrumpidas por caídas abruptas de mayor o menor amplitud, distanciadas una longitud que suele ser menor que la distancia interatómica. Estas discontinuidades están relacionadas, principalmente, con incorporaciones de átomos de los electrodos a la cadena, pero también con reordenamientos atómicos del electrodo cerca de la zona central. Al comprimir una cadena así formada en un momento en que se prevé que la ruptura está próxima, el proceso es bastante reproducible y la curva de la fuerza, similar a la de estiramiento.

En las simulaciones de elongación de un contacto previamente comprimido obtenemos resultados que reproducen correctamente las observaciones experimentales mencionadas. Sin embargo, en nuestro caso, sólo en algunas ocasiones encontramos a través de la compresión un comportamiento tan simple como el descrito, independientemente del sistema de partida o de la orientación de los electrodos. Es

frecuente la aparición de caídas repentinas de fuerza, pero el espaciado no siempre es menor que la distancia interatómica y las fases elásticas no son tan claramente lineales, poseyendo en general bastante estructura. No observamos, por lo tanto, que exista un comportamiento análogo en los ciclos de estiramiento – compresión simulados de esta manera. Es posible que una forma diferente de realizar los procesos de relajación y compresión favorezca un mayor acuerdo de este resultado con los experimentos. En ese sentido, hemos comprobado que introducir el efecto de un resorte de constante elástica similar a la de los dispositivos empleados en las medidas experimentales modifica el comportamiento de las curvas teóricas, especialmente de la fuerza, haciéndola más regular y parecida a las medidas experimentales. Introducir este resorte durante la simulación de dinámica molecular tendría, seguramente, efectos más notables y merecería ser investigado.

Un resultado que se repite con frecuencia es la aparición de un plegamiento central, con uno de los átomos situado casi fuera de la cadena. Esta estructura es extraordinariamente estable una vez formada y permanece hasta el final del proceso, a menos que se proporcione temperatura al sistema y el tiempo necesario para permitir la evaporación del átomo. Esta geometría queda reflejada en la curva de la fuerza como una zona aproximadamente plana y sin discontinuidades, y en la conductancia como una disminución considerable, incluso hasta valores próximos a 0. Empleando un modelo mínimo analítico, puede relacionarse este fenómeno con un efecto de tipo Fano, originado por la apertura en el interior de la cadena de un canal secundario de transmisión, que interfiere con el principal. Este canal aparece cuando, debido al plegamiento, dos átomos segundos vecinos se aproximan entre sí lo suficiente para que el *hopping* entre sus orbitales s sea del orden del de primeros vecinos.

En cuanto a los modos de vibración, esta parametrización tiene tendencia a ofrecer valores demasiado altos, en comparación con resultados experimentales, cuando se trata de sistemas de baja dimensionalidad, como contactos atómicos o cadenas infinitas. Sería conveniente profundizar en este problema para descubrir si existe alguna deficiencia y encontrar una forma de solventarla.

- ¹ T. N. Todorov y A. P. Sutton, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2138 (1993).
- ² C. J. Muller, J. M. van Ruitenbeek y L. J. de Jongh, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 140 (1992).
- ³ L. Olesen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, J. Schiøtz, P. Stoltze, K. W. Jacobsen y J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2251 (1994).
- ⁴ M. Brandbyge, J. Schiøtz, M. R. Sørensen, P. Stoltze, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, L. Olesen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard y F. Besenbacher, *Phys. Rev. B* **52**, 8499 (1995).
- ⁵ A. M. Bratkovsky, A. P. Sutton y T. N. Todorov, *Phys. Rev. B* **52**, 5036 (1995).
- ⁶ M. Brandbyge, M. R. Sørensen y K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **56**, 14956 (1997).
- ⁷ N. Agraït, G. Rubio y S. Vieira, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3995 (1995).
- ⁸ G. Rubio, N. Agraït y S. Vieira, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2302 (1996).
- ⁹ T. N. Todorov y A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* **54**, 14234 (1996).
- ¹⁰ U. Landman, W. D. Luedtke, B. E. Salisbury y R. L. Whetten, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1362 (1996).
- ¹¹ J. A. Torres y J. J. Sáenz, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2245 (1996).
- ¹² C. A. Stafford, D. Baeriswyl y J. Bürki, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2863 (1997).
- ¹³ M. R. Sørensen, M. Brandbyge y K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **57**, 3283 (1995).
- ¹⁴ G. Rubio – Bollinger, S. R. Bahn, N. Agraït, K. W. Jacobsen y S. Vieira, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 026101 (2001).
- ¹⁵ P. Jelínek, R. Pérez, J. Ortega y F. Flores, *Phys. Rev. B* **63**, 085403 (2003).
- ¹⁶ F. Picaud, V. Pouthier, C. Girardet y E. Tosatti, *cond-mat/0308539* (2003).
- ¹⁷ E. Z. da Silva, A. J. R. da Silva y A. Fazzio, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 256102 (2001).
- ¹⁸ E. Z. da Silva, F. D. Novaes, A. J. R. da Silva y A. Fazzio, *Phys. Rev. B* **69**, 115411 (2004).
- ¹⁹ D. A. Papaconstantopoulos y M. J. Mehl, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R413 (2003).
- ²⁰ <http://cst-www.nrl.navy.mil/~kirch/tbmd/>.
- ²¹ M. Brandbyge, N. Kobayashi y M. Tsukada, *Phys. Rev. B* **60**, 17064 (1999).
- ²² J. K. Viljas, J. C. Cuevas, F. Pauly y M. Häfner, *Phys. Rev. B* **72**, 245415 (2005).
- ²³ www.wien2k.at
- ²⁴ F. Kirchhoff, M. J. Mehl, N. I. Papanicolaou, D. A. Papaconstantopoulos y F. S. Khan, *Phys. Rev. B* **63**, 195101 (2001).
- ²⁵ L. Verlet, *Phys. Rev. B* **159**, 98 (1967).
- ²⁶ E. Emberly y G. Kirczenow, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5205 (1998).
- ²⁷ H. Ohnishi, Y. Kondo y K. Tahayanagi, *Nature* **395**, 780 (1998).
- ²⁸ A. I. Yanson, G. Rubio Bollinger, H. E. van den Brom, N. Agraït y J. M. van Ruitenbeek, *Nature* **395**, 783 (1998).
- ²⁹ N. Agraït, C. Untiedt, G. Rubio – Bollinger y S. Vieira, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 21683 (2002).
- ³⁰ N. Agraït, C. Untiedt, G. Rubio – Bollinger y S. Vieira, *Chem. Phys.* **281**, 231 (2002).
- ³¹ N. Agraït, comunicación privada.
- ³² L. Xiao, B. Tollberg, X. Hu y L. Wang, *J. Chem. Phys.* **124**, 114309 (2006).
- ³³ U. Fano, *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961).
- ³⁴ D. Sánchez-Portal, E. Artacho, J. Junquera, P. Ordejón, A. García, y J. M. Soler,

Phys. Rev. Lett. **83**, 3884 (1999).

³⁵ F. J. Ribeiro y M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **68**, 035423 (2003).

7 Conclusiones

La investigación desarrollada durante la tesis doctoral y plasmada en esta memoria ha consistido en el análisis del efecto de la estructura atómica y de la interacción electrón – fonón en el transporte electrónico a través de dispositivos metálicos de tamaño nanométrico. Empleando para describir nuestro sistema un modelo parametrizado de enlaces fuertes en una base de orbitales atómicos, en combinación con técnicas de funciones de Green de no – equilibrio (formalismo Keldysh) para calcular las propiedades de transporte, hemos conseguido explicar características observadas experimentalmente, además de realizar algunas predicciones que esperamos sean contrastadas en el futuro. A continuación resumiremos las principales conclusiones referentes a cada uno de los fenómenos estudiados.

Distribución de canales de transmisión en contactos de oro, platino e iridio:

En primer lugar, hemos analizado la distribución de canales en contactos de oro, plomo y aluminio con dimensiones entre la escala atómica y mesoscópica, un rango de tamaños donde las distribuciones de probabilidad de transmisión no habían sido estudiadas con anterioridad más que de forma indirecta. Concretamente, hemos examinado el efecto de la geometría del contacto y del desorden estructural, así como la evolución de los tres metales hacia el límite universal de comportamiento difusivo. Incluyendo un desorden aleatorio en las posiciones atómicas, obtenemos un muestreo de resultados que nos permiten hacer un tratamiento estadístico para calcular numéricamente las funciones de distribución. Así, gracias a la estadística y a pesar de la gran dependencia de la estructura de canales con la geometría del contacto, podemos extraer información general sobre los tres metales.

Encontramos para el plomo que la función de probabilidad no depende apenas del tamaño del contacto y que tiende muy rápidamente al límite universal difusivo al incluir desorden. Un comportamiento similar se observa para el aluminio, aunque sin llegar a alcanzar el límite difusivo para desorden moderado. Radicalmente distinto es el caso del oro, con una distribución mucho más balística. Esta diferencia de comportamiento tiene origen en la estructura electrónica de los metales: El plomo y el aluminio, ambos de carácter *sp*, poseen gran cantidad de canales parciales contribuyendo a la transmisión incluso en ausencia de desorden, mientras que el oro, con una banda *s* semillena, tiene menos canales abiertos y la mayoría con transmisiones cercanas a 0 o a 1.

En el caso del plomo, la comparación con medidas experimentales realizadas en paralelo en el Laboratorio de Bajas Temperaturas demuestra muy buen acuerdo. En aluminio y oro no se dispone de medidas similares, pero hemos comprobado que el *shot noise* y el número de canales concuerdan muy bien con otros resultados experimentales y teóricos. Un estudio experimental de la distribución de canales en contactos de

aluminio y oro de mayor tamaño que un solo átomo, análogo al realizado para el plomo, serviría para comprobar en más detalle nuestras predicciones teóricas.

Oscilaciones de conductancia en cadenas atómicas de oro, platino e iridio:

Utilizando un modelo *TB* con parámetros obtenidos de ajustes a bandas *ab initio* de la cadena infinita, hemos analizado la conductancia de cadenas atómicas lineales de oro, platino e iridio en distintas condiciones de estiramiento. Nuestros resultados indican que las oscilaciones de conductancia en función del número de átomos, observadas experimentalmente en estos sistemas son consecuencia de la existencia de una banda semillena de carácter predominante *s*.

El comportamiento del oro, caracterizado por una banda *s* aproximadamente semillena y un solo canal de conducción, puede entenderse de este modo, incluso con modelos simples de un orbital por sitio. El estiramiento del contacto, simulado por un aumento de la distancia interatómica, no modifica los resultados.

En el caso del platino y el iridio, donde entran en juego los orbitales *5d* y varios canales contribuyen a la transmisión total, encontramos otras oscilaciones de mayor período, asociadas a las bandas *d* parcialmente ocupadas. Podemos relacionar el período de la oscilación en estos canales con el vector de onda de Fermi de su banda asociada en la cadena infinita. Así, para distancias interatómicas suficientemente grandes ($a \geq 2.70$ Å), encontramos en el platino un canal de carácter *s* y período 2, asociado a una banda que tiende a quedar semillena a lo largo del proceso de estiramiento, y otros dos de períodos mayores. Debido a que los períodos son muy diferentes entre sí, en la conductancia total pueden observarse estas oscilaciones. En el iridio, sin embargo, los períodos de los canales son muy similares, todos en un rango entre 2.4 y 3.8, lo que dificulta su apreciación y hace que cualquier rastro de periodicidad individual desaparezca de la conductancia total.

Hemos comprobado que nuestras conclusiones sobre la aparición de oscilaciones de gran período asociadas a las bandas *d* son robustas respecto de las desviaciones de la geometría lineal ideal considerada, que pueden originarse por desorden en las posiciones atómicas o por distorsiones estructurales.

En relación con las observaciones experimentales, nuestros resultados concuerdan cualitativamente con ellas cuando se trata de cadenas cortas ($N < 7 - 8$). Nuestras predicciones sobre oscilaciones de mayor período podrían ser verificadas desarrollando técnicas experimentales que permitan la fabricación de cadenas más largas y la descomposición en canales de su conductancia.

Efecto de la interacción electrón – fonón en la conductancia de cadenas atómicas:

Empleando un modelo *TB* con un orbital por sitio, hemos realizado un análisis teórico del efecto de la interacción electrón – fonón en la conductancia de cadenas atómicas. Nuestra descripción, a diferencia de otros trabajos teóricos, permite incorporar al mismo nivel el acoplamiento eléctrico y mecánico con los electrodos. A

través de la comparación con resultados experimentales, hemos mostrado que la conductancia diferencial obtenida concuerda de forma excelente con las medidas en cadenas de oro.

Realizando ciertas aproximaciones, es posible reducir la teoría a un modelo mínimo, dentro del cual las correcciones a la corriente debidas a la interacción electrón – fonón pueden ser factorizadas en una parte electrónica y una fonónica. Mientras que la primera puede escribirse en términos de la transmisión en ausencia de interacción, la segunda es responsable de las reglas de selección relacionadas con la paridad de los modos y de la dependencia con la longitud de la cadena. Este modelo reproduce las características principales del acoplamiento electrón – fonón y proporciona expresiones analíticas para las correcciones a la corriente. Estas expresiones, que resultan válidas en un rango bastante amplio de condiciones, predicen que la caída de conductancia asociada a la excitación de un modo longitudinal, observada en experimentos en condiciones cercanas a transmisión perfecta, evoluciona hacia una corrección positiva a medida que disminuye la transmisión del canal, con el cambio de signo en $\tau = 1/2$. Sería interesante verificar experimentalmente esta predicción en un sistema monocanal con transmisión baja, como podrían ser cadenas de oro con impurezas o contactos atómicos con canales parcialmente abiertos, como el aluminio.

Simulación realista de propiedades dinámicas y de transporte en cadenas atómicas de oro:

Por último, hemos analizado en detalle las propiedades mecánicas y de transporte de contactos de oro de tamaño atómico a lo largo de procesos de compresión y elongación. Para ello hemos implementado una parametrización dependiente del entorno atómico en un programa de dinámica molecular, que nos proporciona la configuración de equilibrio del sistema en cada paso del proceso. En contraste con otros trabajos, nuestro modelo nos permite obtener todas las propiedades (fuerza, conductancia y modos de vibración) dentro de un mismo marco teórico.

Como paso previo, hemos investigado la geometría de mínima energía para cadenas atómicas conectadas a electrodos, analizando el efecto de la distancia interatómica, el acoplamiento con los electrodos y la orientación cristalina. Encontramos que la configuración más estable en la mayoría de los casos es un plegamiento plano que se origina cuando el espacio disponible entre los electrodos no es suficiente para que los átomos de la cadena se separen manteniendo la linealidad. Cuando acoplamos la cadena a los electrodos a través de alguna capa intermedia, formando una pirámide, el sistema tiende a mantener la linealidad a costa de comprimir los enganches con los electrodos y es necesario reducir más la distancia interatómica media para que se generen plegamientos.

Partiendo de cadenas atómicas lineales, simulamos con dinámica molecular la compresión del sistema, calculando la fuerza, la conductancia y el modo de máximo acoplamiento en cada punto del proceso. Encontramos fases de compresión elásticas, en las que el sistema mantiene su estructura y las magnitudes presentan un comportamiento suave y puntos de reordenación atómica, en los que el sistema sufre un cambio profundo que se manifiesta como una discontinuidad en las magnitudes, especialmente en la fuerza. Los saltos de mayor amplitud suelen corresponder a átomos que salen de la

cadena para incorporarse a los electrodos, aunque se aprecian también otros menores relacionados con variaciones en los electrodos. Durante los procesos de compresión es frecuente la aparición de un plegamiento muy marcado que produce una gran caída de la conductancia, que podemos asociar a un fenómeno de interferencia de tipo Fano. En el proceso de elongación de contactos previamente comprimidos, encontramos un comportamiento similar en las curvas, aunque más regular, con menos estructura y más parecido al descrito experimentalmente, con regiones más lineales entre las discontinuidades.

Hemos comprobado que incluir la compresibilidad finita de los electrodos tiene consecuencias importantes sobre el comportamiento cualitativo de las magnitudes, en especial de la fuerza, y este es un aspecto que merece ser analizado en profundidad.

A Formalismo de Keldysh

A.1 Introducción a las funciones de Green

Dado un sistema de electrones no interactuantes de Hamiltoniano \mathbf{H} , la función de Green monoelectrónica del sistema se define formalmente como:

$$\mathbf{G}(E) = [E\mathbf{I} - \mathbf{H}]^{-1} \quad (\text{A.1})$$

siendo \mathbf{I} la matriz identidad.

Debido a la existencia de polos, resulta conveniente introducir una parte imaginaria infinitesimal $\pm i\eta$, cuyo signo nos obliga a distinguir dos funciones de Green diferentes: retardada y avanzada, respectivamente:

$$\mathbf{G}^{r,a}(E) = [(E \pm i\eta)\mathbf{I} - \mathbf{H}]^{-1} \quad (\text{A.2})$$

Introduciendo en (A.2) la relación de completitud, podemos escribir la función de Green en términos de los autoestados de \mathbf{H} :

$$G^{r,a}(E) = \sum_n \frac{|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|}{E - \varepsilon_n \pm i\eta} \quad (\text{A.3})$$

Si proyectamos sobre $|\vec{r}\rangle$ y separamos las partes real e imaginaria:

$$G^{r,a}(\vec{r}, E) = \sum_n \frac{\langle\vec{r}|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\vec{r}\rangle}{E - \varepsilon_n \pm i\eta} = \sum_n |\langle\vec{r}|\varphi_n\rangle|^2 \left[\wp\left(\frac{1}{E - \varepsilon_n}\right) \mp i\pi\delta(E - \varepsilon_n) \right] \quad (\text{A.4})$$

resulta evidente la relación entre la parte imaginaria de la función de Green y la densidad de estados local:

$$\rho(r, E) = \sum_n |\langle\vec{r}|\varphi_n\rangle|^2 \delta(E - \varepsilon_n) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im} G^{r,a}(\vec{r}, E) \quad (\text{A.5})$$

y en una base discreta:

$$\rho_{ii}(E) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im} G_{ii}^{r,a}(E) \quad (\text{A.6})$$

La relación entre las funciones de Green avanzada y retardada es, simplemente:

$$G_{ij}^r(E) = [G_{ji}^a]^* \quad (\text{A.7})$$

A.2 Ecuación de Dyson

Dado un sistema cuyo Hamiltoniano puede escribirse como:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{V} \quad (\text{A.8})$$

siendo \mathbf{H}_0 un Hamiltoniano cuya función de Green, \mathbf{G}_0 , conocemos y \mathbf{V} , una perturbación monoelectrónica. Tenemos para los problemas \mathbf{H} y \mathbf{H}_0 , respectivamente, las funciones de Green:

$$\begin{aligned} \mathbf{G}^{r,a}(E) &= [(E \pm i\eta)\mathbf{I} - \mathbf{H}]^{-1} = [(E \pm i\eta)\mathbf{I} - \mathbf{H}_0 - \mathbf{V}]^{-1} \\ \mathbf{G}_0^{r,a}(E) &= [(E \pm i\eta)\mathbf{I} - \mathbf{H}_0]^{-1} \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Podemos relacionarlas mediante la ecuación de Dyson:

$$\mathbf{G}^{r,a}(E) = \mathbf{G}_0^{r,a}(E) + \mathbf{G}_0^{r,a}(E)\mathbf{V}\mathbf{G}^{r,a}(E) \quad (\text{A.10})$$

que puede ser generalizada para el caso de una perturbación arbitraria introduciendo la autoenergía del sistema, $\Sigma(E)$:

$$\mathbf{G}(E) = \mathbf{G}_0(E) + \mathbf{G}_0(E)\Sigma(E)\mathbf{G}(E) \quad (\text{A.11})$$

Escribiendo (A.11) como:

$$\mathbf{G}(E) = [E\mathbf{I} - \mathbf{H}_0 - \Sigma(E)]^{-1} \quad (\text{A.12})$$

se observa que la autoenergía introduce el efecto de la perturbación a través de una renormalización de los elementos de matriz del Hamiltoniano no perturbado.

A.3 Funciones de Green definidas en tiempos

Podemos considerar las funciones de Green dependientes de la energía como las transformadas Fourier de unas funciones más generales, válidas para sistemas con interacción. Las funciones de Green avanzada y retardada dependientes del tiempo se definen como:

$$G_{ij}^a(t, t') = i\theta(t' - t) \frac{\langle \Psi_H | [\mathbf{c}_{i\sigma}(t), \mathbf{c}_{j\sigma}^+(t')]_+ | \Psi_H \rangle}{\langle \Psi_H | \Psi_H \rangle} \quad (\text{A.13})$$

$$G'_{ij}(t, t') = -i\theta(t - t') \frac{\langle \Psi_H | [\mathbf{c}_{i\sigma}(t), \mathbf{c}_{j\sigma}^+(t')]_+ | \Psi_H \rangle}{\langle \Psi_H | \Psi_H \rangle} \quad (\text{A.14})$$

donde $|\Psi_H\rangle$ es el estado fundamental del sistema interactuante y $\mathbf{c}_{i\sigma}(t)$ es un operador con dependencia temporal $\mathbf{c}_{i\sigma}(t) = e^{i\mathbf{H}t} \mathbf{c}_{i\sigma} e^{-i\mathbf{H}t}$, ambos en la representación de Heisenberg.

Conviene introducir una nueva función de Green, fundamental en el desarrollo de la teoría de perturbaciones, la función de Green causal:

$$G^c_{ij}(t, t') = -i \frac{\langle \Psi_H | \mathbf{T}[\mathbf{c}_{i\sigma}(t), \mathbf{c}_{j\sigma}^+(t')] | \Psi_H \rangle}{\langle \Psi_H | \Psi_H \rangle} \quad (\text{A.15})$$

siendo \mathbf{T} el operador cronológico o de ordenación temporal que, al actuar sobre un producto de operadores, los dispone de forma que sus argumentos temporales aumenten de derecha a izquierda.

A.4 Teoría de perturbaciones en equilibrio a T=0

Sea un sistema descrito por el Hamiltoniano:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{V}$$

siendo \mathbf{H}_0 un Hamiltoniano monoelectrónico con autovalores y autovectores conocidos y \mathbf{V} un término perturbativo. Estamos interesados en calcular valores medios de la forma:

$$\langle \mathbf{A} \rangle = \frac{\langle \Psi_H | \mathbf{A}_H(t) | \Psi_H \rangle}{\langle \Psi_H | \Psi_H \rangle} \quad (\text{A.16})$$

Escribimos los estados y observables en la representación de Interacción, que resulta la más adecuada para el cálculo perturbativo:

$$\begin{aligned} |\Psi_H\rangle &= \mathbf{S}(0, t) |\Psi_I(t)\rangle \\ \mathbf{A}_H(t) &= \mathbf{S}(0, t) \mathbf{A}_I(t) \mathbf{S}(t, 0) \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

donde $\mathbf{S}(t, t_0)$ es el operador de evolución temporal en la representación de Interacción:

$$\mathbf{S}(t, t_0) = 1 + \sum_n \frac{(-i)^n}{n!} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \mathbf{T}[\mathbf{V}_I(t_1) \mathbf{V}_I(t_2) \dots \mathbf{V}_I(t_n)] \quad (\text{A.18})$$

La hipótesis adiabática establece que en $t = \pm\infty$ la perturbación tiende a cero y el estado fundamental tiende al estado fundamental no perturbado. Podemos, por lo

tanto, relacionarlo con el estado $|\Psi_I(t)\rangle$:

$$|\Psi_I(t)\rangle = S(t, -\infty)|\phi_0\rangle \quad (\text{A.19})$$

Podemos escribir:

$$\langle A \rangle = \frac{\langle \phi_0 | S(-\infty, 0) S(0, t) A_I(t) S(t, 0) S(0, -\infty) | \phi_0 \rangle}{\langle \phi_0 | S(-\infty, t) S(t, -\infty) | \phi_0 \rangle} = \frac{\langle \phi_0 | S(\infty, t) A_I(t) S(t, -\infty) | \phi_0 \rangle}{\langle \phi_0 | S(\infty, -\infty) | \phi_0 \rangle} \quad (\text{A.20})$$

donde hemos tenido en cuenta que, salvo por una fase, el estado fundamental es el mismo en $t = \pm\infty$.

Conviene recordar que un operador en la representación de Interacción es el operador del sistema sin perturbar en la representación de Heisenberg:

$$A_I(t) = e^{iH_0 t} A_S e^{-iH_0 t} \equiv A^{(0)}(t) \quad (\text{A.21})$$

Utilizando una propiedad de la matriz S ($S(t, t')S(t', t'') = S(t, t'')$):

$$\langle A \rangle = \frac{\langle \phi_0 | T[A^{(0)}(t)S(\infty, -\infty)] | \phi_0 \rangle}{\langle \phi_0 | S(\infty, -\infty) | \phi_0 \rangle} \quad (\text{A.22})$$

y expandiendo como desarrollo perturbativo:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\langle \phi_0 | S(\infty, -\infty) | \phi_0 \rangle} \left(\langle A \rangle^{(0)} + \sum_n \frac{(-i)^n}{n!} \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 \dots dt_n \langle \phi_0 | T[A^{(0)}(t) V^{(0)}(t_1) \dots V^{(0)}(t_n)] | \phi_0 \rangle \right) \quad (\text{A.23})$$

De esta forma, hemos reducido nuestro problema al cálculo del valor medio de un producto de operadores en el estado no perturbado. Vamos a ver que si escribimos todos los operadores en términos de los operadores de creación y destrucción y aplicamos el teorema de Wick, el cálculo se simplifica considerablemente.

El teorema establece que el valor medio de un producto de operadores en el estado no interactuante puede descomponerse como la suma de todas las factorizaciones posibles de productos de dos operadores. Deben tenerse en cuenta los signos que aparecen cada vez que se permuta un par de operadores fermiónicos, debido a la relación de anticonmutación, así como la cancelación de todos los valores medios que contengan dos operadores de creación o de destrucción. Así, podemos escribir un valor esperado como el de (A.23) como:

$$\begin{aligned} \langle \phi_0 | T[c_i(t_1) \dots c_j(t_n) c_i^\dagger(t'_1) \dots c_j^\dagger(t'_n)] | \phi_0 \rangle &= \\ &= \sum_p (-1)^p \langle \phi_0 | T[c_i(t_1) c_i^\dagger(t'_1)] | \phi_0 \rangle \dots \langle \phi_0 | T[c_j(t_n) c_j^\dagger(t'_n)] | \phi_0 \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

Y en cada uno de los factores podemos identificar una función de Green causal (de la que a partir de ahora suprimiremos el superíndice), puesto que:

$$\langle \phi_0 | \mathbf{T}[\mathbf{c}_i(t)\mathbf{c}_j^+(t')] | \phi_0 \rangle = iG_{ij}^{(0)}(t, t') \quad (\text{A.25})$$

donde hemos supuesto el estado $|\phi_0\rangle$ normalizado ($\langle \phi_0 | \phi_0 \rangle = 1$).

Como hemos visto, podemos expresar el desarrollo perturbativo de un valor esperado en términos de las funciones de Green causales del sistema sin perturbar. Por definición de la función de Green del sistema completo ((A.15)), podemos escribirla, igualmente, como un desarrollo perturbativo.

$$G_{ij}(t, t') = \frac{1}{\langle \phi_0 | \mathbf{S} | \phi_0 \rangle} \sum_n \frac{(-i)^{n+1}}{n!} \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 \dots dt_n \langle \phi_0 | \mathbf{T}[\mathbf{c}_{i\sigma}(t)\mathbf{V}^{(0)}(t_1) \dots \mathbf{V}^{(0)}(t_n)\mathbf{c}_{j\sigma}^+(t')] | \phi_0 \rangle \quad (\text{A.26})$$

A.5 Teoría de perturbaciones de no equilibrio

Se puede generalizar la teoría de perturbaciones descrita para sistemas de no equilibrio a un caso fuera del equilibrio, como una perturbación dependiente del tiempo o un problema de transporte. En este caso no es aplicable la hipótesis adiabática, puesto que, si bien podemos suponer que en $t = -\infty$ el sistema se encuentra en el estado $|\phi_0\rangle$, no será cierto en general que en $t = +\infty$ el sistema vuelva a $|\phi_0\rangle$. Tendremos:

$$\langle \mathbf{A} \rangle = \frac{\langle \phi_0 | \mathbf{S}(-\infty, t) \mathbf{A}_I(t) \mathbf{S}(t, -\infty) | \phi_0 \rangle}{\langle \phi_0 | \mathbf{S}(-\infty, t) \mathbf{S}(t, -\infty) | \phi_0 \rangle} \quad (\text{A.27})$$

Es posible, sin embargo, escribir una expresión análoga a la de equilibrio utilizando un contorno temporal introducido por Keldysh, representado por la siguiente figura:

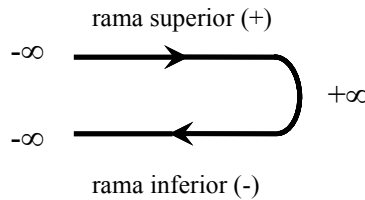


Figura 1. Contorno temporal de Keldysh. Los tiempos sobre la rama positiva son siempre anteriores a los que están en la rama negativa.

En el contorno de Keldysh los tiempos comienzan en $t = -\infty$ en la rama superior, se hacen arbitrariamente grandes y retornan a $t = -\infty$ por la rama inferior. Incluimos un

subíndice + (−) para indicar la evolución por la rama superior (inferior).

Así, podemos escribir una expresión equivalente a (A.22):

$$\langle \mathbf{A} \rangle = \frac{\langle \phi_0 | \mathbf{T}_c [\mathbf{A}^{(0)}(t) \mathbf{S}_c(\infty, -\infty)] | \phi_0 \rangle}{\langle \phi_0 | \mathbf{S}_c(\infty, -\infty) | \phi_0 \rangle} \quad (\text{A.28})$$

siendo \mathbf{T}_c el operador de ordenación temporal sobre el contorno de Keldysh y $\mathbf{S}_c(\infty, -\infty) = \mathbf{S}_-(-\infty, \infty) \mathbf{S}_+(\infty, -\infty)$.

A.6 Funciones de Green – Keldysh

Debido a la existencia de dos ramas temporales, al aplicar el teorema de Wick a un valor esperado de la forma de (A.28), surgen naturalmente cuatro funciones de Green en el formalismo de Keldysh:

$$G_{ij}^{\alpha\beta}(t, t') = -i \frac{\langle \Psi_H | \mathbf{T}_c [\mathbf{c}_{i\sigma}(t_\alpha), \mathbf{c}_{j\sigma}^+(t'_\beta)] | \Psi_H \rangle}{\langle \Psi_H | \Psi_H \rangle} \quad (\text{A.29})$$

En el caso de que ambos tiempos estén en la rama superior, el orden temporal es usual y la función de Green $G_{ij}^{++}(t, t')$ corresponde a la causal convencional. Si los dos índices son negativos, el operador cronológico ordena los tiempos en sentido contrario al habitual y la función de Green $G_{ij}^{--}(t, t')$ recibe el nombre de anticausal.

Cuando cada tiempo está en una rama, tenemos:

$$\begin{aligned} G_{ij}^{+-}(t, t') &= i \langle \mathbf{c}_{j\sigma}^+(t') \mathbf{c}_{i\sigma}(t) \rangle \\ G_{ij}^{-+}(t, t') &= -i \langle \mathbf{c}_{i\sigma}(t) \mathbf{c}_{j\sigma}^+(t') \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

que podemos relacionar directamente con la corriente.

No obstante, estas cuatro funciones de Green no son independientes. En efecto, a partir de su definición, se puede comprobar que se cumple:

$$\mathbf{G}^{++} + \mathbf{G}^{--} = \mathbf{G}^{+-} + \mathbf{G}^{-+} \quad (\text{A.31})$$

Del mismo modo, podemos obtener las expresiones que las relacionan con las funciones de Green avanzada y retardada:

$$\begin{aligned} \mathbf{G}^r &= \mathbf{G}^{++} - \mathbf{G}^{+-} = -\mathbf{G}^{--} + \mathbf{G}^{-+} \\ \mathbf{G}^a &= \mathbf{G}^{++} - \mathbf{G}^{-+} = -\mathbf{G}^{--} + \mathbf{G}^{+-} \\ \mathbf{G}^{+-} - \mathbf{G}^{-+} &= \mathbf{G}^a - \mathbf{G}^r \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

Podemos pasar a una representación matricial 2x2, que sigue verificando la ecuación de Dyson:

$$\mathbf{G} = \mathbf{g} + \mathbf{g}\Sigma\mathbf{G} \quad (\text{A.33})$$

con

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} G^{++} & G^{+-} \\ G^{-+} & G^{--} \end{pmatrix}, \mathbf{g} = \begin{pmatrix} g^{++} & g^{+-} \\ g^{-+} & g^{--} \end{pmatrix} \text{ y } \Sigma = \begin{pmatrix} \Sigma^{++} & \Sigma^{+-} \\ \Sigma^{-+} & \Sigma^{--} \end{pmatrix} \quad (\text{A.34})$$

Desarrollando la ecuación de Dyson para cada componente y teniendo en cuenta la relación (A.31), obtenemos una relación similar para las autoenergías:

$$\Sigma^{++} + \Sigma^{--} = -(\Sigma^{+-} + \Sigma^{-+}) \quad (\text{A.35})$$

Puesto que sólo tres de las cuatro funciones de Green son independientes y existe una relación con \mathbf{G}^r y \mathbf{G}^a , es posible pasar a una representación donde no aparezcan \mathbf{G}^{++} y \mathbf{G}^{--} : la denominada *representación triangular*. Esta representación resulta más cómoda y la transformación se realiza mediante el operador \mathbf{R} :

$$\tilde{\mathbf{G}} = \mathbf{R}\mathbf{G}\mathbf{R}^{-1}, \text{ con}$$

$$\tilde{\mathbf{G}} = \begin{pmatrix} 0 & G^a \\ G^r & G^F \end{pmatrix}, \mathbf{R} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{I} - i\sigma_y) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \text{ y } \mathbf{G}^F = \mathbf{G}^{+-} + \mathbf{G}^{-+}$$

En la representación triangular se verifica la ecuación de Dyson:

$$\tilde{\mathbf{G}} = \tilde{\mathbf{g}} + \tilde{\mathbf{g}}\tilde{\Sigma}\tilde{\mathbf{G}} \quad (\text{A.36})$$

con

$$\tilde{\Sigma} = \begin{pmatrix} \Omega & \Sigma^r \\ \Sigma^a & 0 \end{pmatrix} \quad \Omega = \Sigma^{+-} + \Sigma^{-+}$$

donde

$$\begin{aligned} \Sigma^r &= \Sigma^{++} + \Sigma^{+-} = -(\Sigma^{--} + \Sigma^{-+}) \\ \Sigma^a &= \Sigma^{++} + \Sigma^{-+} = -(\Sigma^{--} + \Sigma^{+-}) \\ \Sigma^{+-} - \Sigma^{-+} &= \Sigma^r - \Sigma^a \end{aligned} \quad (\text{A.37})$$

Operando en (A.36), se obtiene:

$$\begin{aligned} \mathbf{G}^{r,a} &= \mathbf{g}^{r,a} + \mathbf{g}^{r,a}\Sigma^{r,a}\mathbf{G}^{r,a} \\ \mathbf{G}^F &= \mathbf{g}^F + \mathbf{g}^F\Sigma^a\mathbf{G}^a + \mathbf{g}^r\Sigma^r\mathbf{G}^F + \mathbf{g}^r\Omega\mathbf{G}^a \end{aligned} \quad (\text{A.38})$$

En problemas de transporte surgen de forma natural las funciones \mathbf{G}^{+-} y \mathbf{G}^{-+} . Es útil, por tanto, relacionarlas con la avanzada y retardada. Introduciendo en (A.33) la matriz \mathbf{R} de cambio de base:

$$\mathbf{G} = \mathbf{g} + \mathbf{g}\Sigma\mathbf{G} = \mathbf{g} + \mathbf{R}^{-1}\tilde{\mathbf{g}}\tilde{\Sigma}\tilde{\mathbf{G}}\mathbf{R}$$

y operando, obtenemos para la componente \mathbf{G}^{+-} una expresión de la forma:

$$\mathbf{G}^{+-} = \mathbf{g}^{+-} + \frac{1}{2}(\mathbf{g}^a \Sigma^a \mathbf{G}^a + \mathbf{g}^r \Sigma^r \mathbf{G}^a + \mathbf{g}^F \Sigma^a \mathbf{G}^a + \mathbf{g}^r \Sigma^r \mathbf{G}^F - \mathbf{g}^r \Sigma^r \mathbf{G}^r)$$

Utilizando las relaciones entre los diferentes tipos de funciones de Green y autoenergías para escribir las de superíndice F en función de las otras, obtenemos:

$$\mathbf{G}^{+-} = \mathbf{g}^{+-} + \mathbf{g}^{+-} \Sigma^a \mathbf{G}^a + \mathbf{g}^r \Sigma^r \mathbf{G}^{+-} - \mathbf{g}^r \Sigma^{+-} \mathbf{G}^a \quad (\text{A.39})$$

y una expresión análoga para \mathbf{G}^{-+} :

$$\mathbf{G}^{-+} = \mathbf{g}^{-+} + \mathbf{g}^{-+} \Sigma^a \mathbf{G}^a + \mathbf{g}^r \Sigma^r \mathbf{G}^{-+} - \mathbf{g}^r \Sigma^{-+} \mathbf{G}^a \quad (\text{A.40})$$

Escritas de manera más simétrica como:

$$\begin{aligned} \mathbf{G}^{+-} &= (\mathbf{I} + \mathbf{G}^r \Sigma^r) \mathbf{g}^{+-} (\mathbf{I} + \Sigma^a \mathbf{G}^a) - \mathbf{G}^r \Sigma^{+-} \mathbf{G}^a \\ \mathbf{G}^{-+} &= (\mathbf{I} + \mathbf{G}^r \Sigma^r) \mathbf{g}^{-+} (\mathbf{I} + \Sigma^a \mathbf{G}^a) - \mathbf{G}^r \Sigma^{-+} \mathbf{G}^a \end{aligned} \quad (\text{A.41})$$

En el sistema no perturbado las funciones de Green \mathbf{G}^{+-} y \mathbf{G}^{-+} están relacionadas con la distribución de electrones en equilibrio:

$$\begin{aligned} \mathbf{g}^{+-}(E) &= [\mathbf{g}^a(E) - \mathbf{g}^r(E)] f(E) \\ \mathbf{g}^{-+}(E) &= [\mathbf{g}^a(E) - \mathbf{g}^r(E)] [1 - f(E)] \end{aligned} \quad (\text{A.42})$$

B Funciones de Green fonónicas

B.1 Funciones de Green de equilibrio

La función de Green fonónica causal se define como:

$$D_{\lambda}(\mathbf{q}, t-t') = \frac{\langle \Psi_H | \mathbf{T} \{ \mathbf{A}_{\mathbf{q}\lambda}(t) \mathbf{A}_{-\mathbf{q}\lambda}(t') \} | \Psi_H \rangle}{\langle \Psi_H | \Psi_H \rangle} \quad (\text{B.1})$$

con $\mathbf{A}_{\mathbf{q}\lambda} = \mathbf{a}_{\mathbf{q}\lambda} + \mathbf{a}_{\mathbf{q}\lambda}^+$, siendo \mathbf{a}^+ , \mathbf{a} los operadores de creación y destrucción de fonones y λ la polarización, que en lo sucesivo no denotaremos explícitamente.

En la representación de interacción:

$$D(\mathbf{q}, t-t') = \frac{\langle \phi_0 | \mathbf{T} \{ \mathbf{A}_{\mathbf{q}}(t) \mathbf{A}_{-\mathbf{q}}(t') \mathbf{S}(\infty, -\infty) \} | \phi_0 \rangle}{\langle \phi_0 | \mathbf{S}(\infty, -\infty) | \phi_0 \rangle} \quad (\text{B.2})$$

A temperatura cero la función de Green no perturbada se escribe como:

$$D^{(0)}(\mathbf{q}, t-t') = -i\theta(t'-t)e^{i\omega_{\mathbf{q}}(t-t')} - i\theta(t-t')e^{-i\omega_{\mathbf{q}}(t-t')} \quad (\text{B.3})$$

Y mediante una transformación de Fourier, obtenemos la función de Green en espacio de energías:

$$D^{(0)}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{\omega - \omega_{\mathbf{q}} + i\delta} - \frac{1}{\omega + \omega_{\mathbf{q}} - i\delta} = \frac{2\omega_{\mathbf{q}}}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2 + i\delta} \quad (\text{B.4})$$

B.2 Funciones de Green de no equilibrio

Del mismo modo que en el caso electrónico, para describir una situación de no equilibrio resulta adecuado introducir el contorno temporal de Keldysh, lo que introduce nuevas funciones de Green. Nos limitaremos a exponer las necesarias en nuestro análisis:

$$D^{+-}(t, t') = -i \langle \mathbf{A}_{\mathbf{q}}(t') \mathbf{A}_{-\mathbf{q}}(t) \rangle \quad (\text{B.5})$$

$$D^{-+}(t, t') = -i \langle \mathbf{A}_{\mathbf{q}}(t) \mathbf{A}_{-\mathbf{q}}(t') \rangle \quad (\text{B.6})$$

$$D^r(t, t') = -i\theta(t - t') \left\langle \left[\mathbf{A}_q(t), \mathbf{A}_q(t') \right]_- \right\rangle \quad (\text{B.7})$$

$$D^a(t, t') = i\theta(t' - t) \left\langle \left[\mathbf{A}_q(t), \mathbf{A}_q(t') \right]_- \right\rangle \quad (\text{B.8})$$

Y en espacio de energías, a temperatura cero:

$$D^{+-}(\mathbf{q}, \omega) = -2\pi i \delta(\omega + \omega_q) \quad (\text{B.9})$$

$$D^{-+}(\mathbf{q}, \omega) = -2\pi i \delta(\omega - \omega_q) \quad (\text{B.10})$$

$$D^r(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{\omega - \omega_q + i\delta} - \frac{1}{\omega + \omega_q + i\delta} \quad (\text{B.11})$$

$$D^a(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{\omega - \omega_q - i\delta} - \frac{1}{\omega + \omega_q - i\delta} \quad (\text{B.12})$$

En equilibrio térmico, las funciones de Green – Keldysh se relacionan con la avanzada y retardada de la misma manera que en el caso electrónico, que podemos generalizar fácilmente para temperatura finita:

$$D_{ij}^{\alpha\beta} = (n_B + \delta_{\beta,+}) D_{ij}^{0,r} - (n_B + \delta_{\alpha,-}) D_{ij}^{0,a} \quad (\text{B.13})$$

donde $\alpha, \beta = +, -$ y n_B es la distribución de Bose – Einstein.

B.3 Analogía electrónica

No existe una única forma de definir la función de Green fonónica y en los textos pueden encontrarse distintas versiones. Esto no tiene importancia siempre que el producto del vertex y el propagador fonónico sea el correcto. En efecto, puede ser útil calcular la función de Green fonónica a partir de la matriz dinámica del sistema, de manera equivalente al caso electrónico, empleando la definición:

$$\mathbf{D}^{r,a}(\omega) = \frac{\hbar}{2M} \left[(\omega \pm i\eta)^2 \mathbf{I} - \mathbf{A} / M \right]^{-1} \quad (\text{B.14})$$

La expresión anterior es la definición formal de la función de Green electrónica con las sustituciones $\omega^2 \leftrightarrow E$ y $\mathbf{A}/M \leftrightarrow \mathbf{H}$. Con el propagador definido de esta manera, calculamos la densidad de estados fonónica como:

$$\rho_i^{ph}(\omega) = \mp \frac{\omega}{\pi} \text{Im} D_{ii}^{r,a}(\omega) \quad (\text{B.15})$$

Así, podemos incluir fácilmente el efecto de los fonones de volumen en el sistema central, definiendo unas autoenergías fonónicas:

$$\mathbf{\Pi}_L = \mathbf{K}_{CL} \mathbf{d}_L \mathbf{K}_{LC} \quad (\text{B.16})$$

siendo \mathbf{K}_{CL} la matriz que contiene los elementos no diagonales de la matriz dinámica

entre la primera capa de la región central y el electrodo izquierdo. Tenemos, por lo tanto:

$$\mathbf{D}^{r,a}(\omega) = \frac{\hbar}{2M} [(\omega \pm i\eta)^2 \mathbf{I} - \mathbf{A}/M - \mathbf{\Pi}_L(\omega) - \mathbf{\Pi}_R(\omega)]^{-1} \quad (\text{B.17})$$

